

MEMOIRE DE MAGISTER

présentée par

Mohand Allalen

**Molecular Dynamics and Monte-Carlo
Simulations of CoPt alloys**

Tizi-Ouzou, Algeri

18 Novembre 2002

Supervisors : Dr. H. Bouzar (Tizi-Ouzou, Algeria)
with the collaboration of:
Dr. V. Pierron-Bohnes (Strasbourg, France)
Dr. C. Goyhenex (Strasbourg, France).

Je dédie ce mémoire

A mes très chers parents

A tous les êtres qui me sont chers

*A tous ceux qui ont apporté leur contribution pour la
réalisation de ce travail*

Contents

1	Introduction générale	13
2	Dynamique Moléculaire et Modèle en Liaisons Fortes	17
2.1	Introduction	17
2.2	Simulation de Dynamique Moléculaire	18
2.2.1	Méthode d'Euler	20
2.2.2	Méthode de Runge-Kutta	21
2.2.3	Algorithme de Verlet	22
2.3	Nécessité des méthodes semi-empiriques:	23
2.4	Modèle en Liaisons Fortes:	24
2.4.1	Hamiltonien en Liaisons Fortes:	24
2.4.1.1	Densité d'états électroniques:	26
2.4.1.2	Méthode des moments	27
2.4.1.3	Expression de l'énergie de bande	29
2.5	Approximation au Second Moment de la densité d'états (SMA)	30
2.6	Méthode Monte-Carlo	33
2.7	Comparaison entre méthode MC et DM	34
3	Modèle TB-SMA pour l'étude du CoPt	37
3.1	Introduction	37
3.2	Propriétés du système Co-Pt	38
3.2.1	Diagramme de phases	38
3.2.2	Mobilité atomique	40
3.2.3	Propriétés magnétiques	40
3.3	Dynamique Moléculaire en Liaisons Fortes (TB-MD-SMA)	42
3.3.1	Paramétrage du potentiel SMA	43
3.4	Energie d'une configuration chimique $\{p_i^\alpha\}$	45
3.4.1	Energie de solution	46
3.4.2	Energie de formation des phases L1 ₀ , A1 et L1 ₂ de l'alliage CoPt	46
3.5	Paramétrage du potentiel.1	47
3.6	Calculs de barrières d'énergie (énergie de col)	50
3.7	Conclusion	51

4	Transition Ordre-Désordre dans l'alliage CoPt	61
4.1	Introduction:	61
4.2	Simulation Monte-Carlo	62
4.2.1	Algorithmes utilisés dans les simulations	62
4.2.1.1	Algorithme de Metropolis	62
4.2.1.2	Algorithme de Glauber	63
4.2.1.3	Algorithme à temps de résidence	63
4.3	Simulation Monte-Carlo dans l'alliage CoPt	64
4.3.1	Description du modèle (MC-SMA)	64
4.3.2	Choix des paramètres de simulation	65
4.3.3	Résultats des simulations	67
4.4	Calcul de Tc à partir des énergies de formation des phases L1 ₀ et A1 du CoPt	68
4.5	Conclusion	70
5	Etude en surfaces de l'alliage CoPt	71
5.1	Introduction	71
5.2	Propriétés structurales des surfaces et interfaces	72
5.2.1	Modes de croissance	73
5.2.2	Les défauts de surface	74
5.3	Propriétés des surfaces de l'alliage CoPt	75
5.4	Relaxation de surface dans le CoPt	77
5.5	Adsorption	79
5.5.1	Energie d'adsorption d'un atome Pt ou Co	80
5.5.2	simulation de marches de Co ou Pt sur l'alliage CoPt	82
5.6	Conclusion	84
6	Simulation MC-Ising dans les couches minces	87
6.1	Introduction	87
6.2	Description du modèle	88
6.3	Choix des paramètres de simulation	88
6.4	Résultats	90
6.4.1	Calcul des températures critiques	90
6.4.2	Energie de migration	90
6.4.3	Discussion	91
6.5	Conclusion:	96
7	Conclusion générale	99
	Bibliography	101
	Remerciements	105

List of Figures

2.1	Densité d'états approximée au second moment.	31
3.1	Diagramme de phase CoPt	39
3.2	Structure L1 ₀ autour	40
3.3	Propriétés du système CoPt, (a): Evolution du paramètre	41
3.4	Maille représentative d'une impureté de Co dans une matrice de (Pt) .	52
3.5	Mailles représentatives des alliages	53
3.6	Variation de l'énergie de formation de	54
3.7	Variation de l'énergie de formation	55
3.8	Energie de formation de la phase	56
3.9	Energie de formation de la phase	57
3.10	L'énergie totale (eV) du système	58
3.11	L'énergie totale (eV) du système en fonction	59
4.1	L'evolution de l'énergie de configuration	65
4.2	L'evolution de l'énergie de configuration	66
4.3	L'evolution de paramètre d'ordre a longue	68
5.1	Représentation de la surface.	71
5.2	Différentes configurations d'atomes au voisinage de la surface d'un cristal.	73
5.3	Représentation schématique d'une relaxation	74
5.4	les trois principaux modes de croissance	75
5.5	croissance en multicouches simultanées (SM)	76
5.6	Boite de simulation utilisé (avec (Pt) en surface)	78
5.7	distance entre le plan de surface et de subsurface	79
5.8	81
5.9	Dépôt d'un atome de Co sur l'alliage CoPt.	82
5.10	Marche de 40 atomes de Pt sur l'alliage CoPt.	83
5.11	Marche de 20 atomes de Co sur l'alliage CoPt.	84
5.12	86
6.1	Organigramme de l'algorithme de simulation	89
6.2	Variation du Temps Monte-Carlo en fonction de la temperature	91
6.3	Variation du paramètre d'ordre à longue distance avec la température	92
6.4	Variation de $\text{Ln}(\tau_L)$ en fonction de $1000/T$ pour différentes épaisseurs.	93

6.5	Corrélation entre l'énergie de migration	95
6.6	Variation linéaire des températures	96
6.7	Variation de la température critique en fonction de la taille du film . .	97
6.8	Corrélation entre l'énergie de migration E_M et l'épaisseur du film . . .	97

List of Tables

2.1	Quelques expressions très usuelles de potentiels	19
3.1	Paramètres du potentiel SMA pour les	45
3.2	Paramètres du potentiel SMA pour	48
3.3	Energie de formation de la phase	49
3.4	Energies de col calculées avec le Potentiel 1	50
3.5	Energies de col calculées avec le potentiel 2	51
4.1	Résultats des simulations et expérimentale	67
4.2	Température critique calculée par:	70
5.1	Distances entre le plan de surface	78
5.2	Distances entre un atome Pt du plan	80
5.3	Les énergies d'adsorptions d'un atome	82
5.4	Energies d'adsorption par atome	85
6.1	Résultats de l'ajustement des courbes	91
6.2	Résultats de l'ajustement des courbes	94
6.3	Résultats de l'ajustement des courbes	94

1 Introduction générale

La recherche dans le domaine des sciences des matériaux (développement de la fabrication de structures artificielles en couches d'alliage ...) et en particulier dans celui des couches minces et multicouches magnétiques a pris une ampleur considérable grâce à l'enjeu économique de l'enregistrement magnétique et magnéto-optique. Leur intérêt s'est rapidement élargi avec le développement des couches minces déposées sur des substrats mono-cristallins. Les disques durs, bandes magnétiques et disques optiques sont aujourd'hui les principaux supports utilisés dans les ordinateurs pour stocker des quantités considérables de données[1, 2]. Les systèmes à disques durs magnétiques représentent aujourd'hui près des deux tiers de l'ensemble du marché des périphériques de stockage. La surface occupée par un bit (un domaine magnétique d'aimantation planaire) a été réduite d'un facteur cent mille en trente années de recherches et d'innovations.

Les capacités toujours croissantes des ordinateurs ont stimulé des recherches numériques de plus en plus ambitieuses portant sur des systèmes de taille croissante. Ces simulations peuvent être confrontées à des solutions analytiques permettant d'en préciser les limites de validité, ou de servir de guide dans l'exploration de comportements mal ou peu connus. On dispose ainsi de moyens permettant de vérifier les hypothèses théoriques, de les modifier en fonction des données ou encore de découvrir de nouveaux territoires.

La recherche de matériaux nouveaux de hautes performances, la fabrication de matériaux composites, la course à la miniaturisation en microélectronique, donnent un rôle de plus en plus grand aux surfaces et interfaces. La fabrication de couches très fines de super-réseaux a été proposée dans les années 1970 par L. Esaki et R. Tsu des laboratoires IBM. C'est ensuite Y. Cho et J.R. Arthur des laboratoires Bell qui ont développé la technique d'épitaxie par jets moléculaires qui permet de contrôler et d'interrompre la croissance à moins d'une monocouche atomique près. Des propriétés intéressantes résultent de l'augmentation de la densité des interfaces et du caractère bidimensionnel de ces matériaux et de la régularité de la structure artificielle multicouche, laquelle est déterminée par la nature (topologique et chimique) de l'interface entre les différents métaux.

L'existence d'une surface peut modifier les propriétés d'un matériau en question, et c'est à travers cette surface qu'il interagit avec l'extérieur. D'un point de vue industriel, les études ont été principalement motivées par leurs applications dans les domaines de l'enregistrement magnétique perpendiculaire (supports de stockage haute densité de l'information), de la magnétoresistance (capteur et tête de lecture)

de la supraconductivité (dépôt sur des cavités résonantes) ou de la tribologie (couches de protection contre l'usure).

Les deux principales techniques utilisées dans le domaine de la simulation en physique statistique de la matière condensée sont la Dynamique Moléculaire (DM) et la méthode Monte-Carlo (MC). Ces simulations reposent sur une description moléculaire en termes de positions et quantités de mouvement d'un ensemble de particules qui constituent le système. L'approximation de Born-Oppenheimer est adoptée, c'est-à-dire que l'on exprime l'Hamiltonien du système en fonction des variables nucléaires, le mouvement (rapide) des électrons ayant été moyenné. Faisant l'approximation supplémentaire qu'une description par la mécanique classique est adaptée, on peut écrire l'Hamiltonien H du système comme la somme de l'énergie cinétique K , et de l'énergie potentielle U de l'ensemble des atomes en fonction des coordonnées \mathbf{r}_i et des quantités de mouvement \mathbf{p}_i de chaque atome i .

$$H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = K(\mathbf{p}^N) + U(\mathbf{r}^N)$$

L'énergie cinétique a une expression bien établie alors que l'énergie potentielle qui décrit les interactions inter-atomiques est en général mal connue et constitue, de ce fait, une limitation importante de ces méthodes de simulation. Les potentiels inter-atomiques utilisés souffrent souvent de la façon très approchée et indirecte avec laquelle les électrons sont traités. A priori, l'effet des électrons est caché dans les paramètres du potentiel, qui doivent être déterminés par ajustement. En général, cet ajustement se fait sur des données expérimentales, qui ne sont pas toujours facilement accessibles ou disponibles.

Parmi tous les alliages à base de cobalt déjà étudiés et qui ont suscité un regain d'intérêt de la communauté scientifique depuis le développement de la fabrication de structures artificielles en couches minces, le système CoPt est l'un des plus prometteurs car il est susceptible de présenter de fortes énergies d'anisotropie magnétocristalline du fait de la stabilité de la phase anisotrope $L1_0$ et du couplage spin-orbite très élevé [3, 4, 5].

Ce mémoire est organisé de la manière suivante:

Dans la première partie de ce travail, nous donnerons un aperçu sur les méthodes de simulation dans les matériaux; nous rappellerons les propriétés pertinentes du modèle en Liaisons Fortes[6] et nous en déduirons l'expression de la densité d'état électronique locale en volume qui permet le calcul de l'énergie de bande par site[7, 8].

Dans le chapitre 2, nous présenterons les méthodes de calcul des paramètres du potentiel inter-atomique dans l'approximation au second moment (SMA)[6] de la densité d'états, qui permettent de reproduire raisonnablement les énergies de formation des différentes phases ($L1_0$, $A1$ et $L1_2$) de l'alliage CoPt. Nous déterminerons ensuite les diverses énergies de col du système, ces énergies jouant un rôle important

en simulation Monte-Carlo.

Dans le troisième chapitre, après quelques généralités sur la théorie des transitions de phases et une description de la méthode Monte-Carlo (MC) ainsi que des différents algorithmes de simulation, nous développerons notre modèle MC en Liaisons Fortes dans le cadre de l'approximation au second moment (MC-SMA). Ce modèle sera utilisé pour évaluer la transition ordre-désordre $L1_0 \longrightarrow A1$ de l'alliage CoPt.

Dans le chapitre 4, nous rappellerons quelques généralités sur les surfaces et les méthodes de caractérisation structurale des films minces, en particulier dans l'alliage CoPt. Nous déterminerons ensuite les énergies d'adsorption du Co et du Pt sur la surface de l'alliage CoPt avec et sans relaxation. Et finalement nous présenterons une étude préliminaire sur la simulation de marches.

Enfin, nous terminerons par un travail qui s'inscrit dans la continuité des études de cinétiques d'ordre à longue distance, dans le cadre d'un modèle d'interaction de paires, entreprises initialement par Yaldram et Kentzinger [9], dans la phase B2 en collaboration avec le L.P.C.Q de Tizi-Ouzou. L'étude s'est poursuivie, dans le cadre de deux thèses de magister (A.Kerrache et M.Hamidi [10, 11]) dans les structures ordonnées sur réseau cubique à faces centrées et hexagonales compactes. Le but essentiel de ce chapitre est d'étudier l'influence de l'épaisseur du film et des surfaces sur la température critique et l'énergie de migration atomique, et de comparé aux résultats obtenus précédamment.

2 Dynamique Moléculaire et Modèle en Liaisons Fortes

2.1 Introduction

La physique de la matière condensée ainsi que la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant entre eux. Ces interactions sont assez bien décrites par la mécanique quantique, et presque toutes les propriétés des solides peuvent être ainsi étudiées en utilisant des outils de calculs convenables. Les calculs des propriétés des solides peuvent être effectués à l'aide d'une grande variété de méthodes, de semi-classiques aux approches purement quantiques.

L'extraordinaire montée en puissance des ordinateurs, qui va de pair avec leur vulgarisation massive, ne pouvait manquer d'influencer (pour ne pas dire bouleverser) les méthodes d'étude en sciences et techniques, notamment celles nécessitant des calculs très longs irréalisables auparavant. La physique a ainsi vu se développer une activité de simulation numérique que l'on peut situer entre la théorie pure (c'est-à-dire analytique) et l'expérience et qui sert souvent de relais entre les deux. Dans cette partie, nous allons voir que la simulation numérique peut paraître soit comme une expérience, soit comme une approche théorique, qu'elle peut être toujours reliée à une étude analytique des structures mathématiques sur lesquelles elle s'appuie et également, si possible, à de vraies expériences.

2.2 Simulation de Dynamique Moléculaire

D'après la mécanique classique, la connaissance de la position et de la vitesse d'une particule donnée et des forces qui s'appliquent sur elle, permet de prédire toute sa trajectoire future. Cette conception a été défendue par Helmholtz qui considérait que le problème de la science physique consistait à ramener les phénomènes naturels à des forces d'attraction et de répulsion dont l'intensité dépend uniquement de la distance. Ces mêmes hypothèses sont admises lorsqu'on utilise un potentiel d'interaction pour étudier un phénomène physique.

Les efforts ont surtout porté jusqu'à présent sur le choix des fonctionnelles servant à définir le potentiel: elles font intervenir un nombre plus ou moins important de paramètres ajustables. L'avantage principal de cette technique est sa simplicité puisque du choix du potentiel et de son ajustement découle ensuite une certaine qualité prédictive.

La dynamique moléculaire est actuellement la méthode de simulation la plus utilisée en science physique (en matière condensée). Elle consiste à étudier la trajectoire des atomes en interaction, et elle est basée sur la résolution numérique des équations de la mécanique classique newtonienne. Elle prend en compte l'interaction de chaque atome avec tous les atomes voisins formant le système pour le calcul des forces. La description des potentiels d'interactions varie d'une méthode à l'autre: d'approche "ab-initio" à approche semi-empirique.

La description newtonienne d'un tel système est donnée par:

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}(t)}{dt^2} = \vec{F}_i(\vec{r}_i(t)) \quad (2.1)$$

m_i = masse de l'atome i

\vec{F}_i = force agissant sur l'atome i

\vec{r}_i = coordonnées cartésiennes de l'atome i

L'expression analytique de la force qui s'applique à chaque atome s'écrit dans le cas de potentiels à deux corps:

$$\vec{F}_i = - \sum_j \vec{\nabla} V(r_{ij}) \quad (2.2)$$

r_{ij} = distance entre les atomes i et j.

Les expressions de $V(r_{ij})$ peuvent être assez variées (voir table 1.1). Les forces électrostatiques font l'objet d'un traitement spécial par somme d'Ewald.

Lennard-Jones (gaz rares)	Lennard-Jones généralisé $p > q$, (métaux)	Buckingham (atomes à coeur "mou")
$\xi_{ij}((\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}})^{12} - 2(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}})^6)$	$\xi_{ij}((\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}})^p - 2(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}})^q)$	$A_{ij}e^{-\frac{r_{ij}}{\beta_{ij}}} - (\frac{C_{ij}}{r_{ij}})$

Table 2.1: Quelques expressions très usuelles de potentiels interatomiques à deux corps. Les coefficients dépendent des types d'atomes considérés et on applique souvent des règles de combinaison comme: $\xi_{ab} = \sqrt{\xi_{aa}\xi_{bb}}$ et: $\sigma_{ab} = \frac{1}{2}(\sigma_{aa} + \sigma_{bb})$.

Le succès d'une simulation par dynamique moléculaire repose notamment sur la rigueur de la procédure d'intégration de la loi de Newton pour chaque particule i de masse m_i et de position \vec{r}_i .

L'intégration d'un tel système d'équations différentielles se fait en subdivisant la trajectoire en une série d'états discrets, séparés par des intervalles de temps très court, dont la durée définit le pas d'intégration.

Les méthodes numériques utilisées pour résoudre des systèmes d'équations différentielles du type de l'équation (1.1) présentent une grande diversité; cependant toutes consistent en approximation de l'intégration sur une variable continue par une sommation sur une variable qui prend des valeurs discrètes du type:

$$t_i = (i - 1)dt$$

où dt est le pas d'intégration dont la valeur est petite mais finie.

Cette intégration est réalisée par diverses méthodes mathématiques. On peut citer la méthode de Range-Kutta Gill, la méthode des différences centrales, la méthode d'Euler-Cauchy, méthode de Verlet

Il faut choisir un algorithme de résolution numérique qui vérifie les lois fondamentales de conservation de l'énergie, de l'impulsion totale et du moment angulaire. Cet algorithme doit également être assez rapide. Plusieurs algorithmes ont été testés: l'algorithme d'Euler, l'algorithme de Runge-Kutta d'ordre 2 (RK2), l'algorithme de Runge-Kutta d'ordre 4 (RK4) et l'algorithme Runge-Kutta d'ordre 4 pas de temps adapt (ASRK4) et l'algorithme de Verlet. Ces algorithmes sont décrits en détail dans les paragraphes suivants. Les trois premiers ont un pas de temps fixe alors que le quatrième adapte le pas de temps en fonction de la variation du potentiel: si les variations sont grandes, le pas de temps est petit; si les variations sont faibles, le pas de

temps est grand. Un paramètre regroupe les variations du pas de temps, qui se traduisent par un cart dans l'espace des 6N coordonnées (3 d'espace et 3 de vitesse par particule).

Dans une simulation de Dynamique Moléculaire, chaque atome est considéré comme une masse ponctuelle, dont le mouvement est déterminé par l'ensemble des forces exercées sur lui par les autres atomes en fonction du temps. Le pas de temps doit être approximativement 10 fois plus rapide que les mouvements les plus rapides que l'on veut simuler (Echelle de temps atomique: 1 femtosec(10-15s). Grâce aux puissants ordinateurs dont on dispose on peut simuler des trajectoires pouvant durer quelques nanosecondes (10-9 secondes). Les forces exercées sont considérées comme constantes pendant le pas de temps.

Les ordinateurs actuels peuvent traiter des systèmes comportant jusqu'à des dizaines de millions de variables, cependant les tailles des systèmes traités restent encore assez modestes en comparaison avec les ensembles macroscopiques.

Ces nombres croîtront probablement de manière significative dans un proche avenir. Les mesures doivent aussi être assez nombreuses pour atteindre une précision statistique suffisante.

2.2.1 Méthode d'Euler

C'est la méthode la plus simple. On cherche à résoudre un système de type:

$$\frac{dy_i(t)}{dt} = f_i(\{y_j\}, t) \quad i \in [1, n] \quad (2.3)$$

où les fonctions $y_i(t)$ sont les inconnues et les fonctions $f_i(\{y_j\}, t)$ sont connues et dépendent de la variable d'intégration t mais aussi des valeurs prises par l'ensemble des y_j .

Il s'agit d'équations qui sont à priori du premier ordre, alors que (1.1) est du deuxième ordre. Ce n'est pas une limitation sérieuse, car, imaginons que l'on ait une équation du type:

$$\frac{d^2 z(t)}{dt^2} = f(t)$$

il suffit d'introduire une variable supplémentaire en posant:

$$w(t) = \frac{dz(t)}{dt}$$

et l'on obtient un système de deux équations différentielles du premier ordre:

$$\frac{dz(t)}{dt} = w(t); \quad \frac{dw(t)}{dt} = f(t)$$

Ceci est généralisable à un nombre quelconque d'équations du deuxième ordre pour obtenir deux fois plus d'équations du premier ordre ¹. Par exemple, imaginons un système de deux pendules simples couplés. Les équations du mouvement d'un tel système s'écrivent:

$$\begin{cases} \ddot{\theta}_1 = -\frac{g}{l_1}\sin\theta_1 + \frac{c}{m_1 l_1^2}(\theta_2 - \theta_1) \\ \ddot{\theta}_2 = -\frac{g}{l_2}\sin\theta_2 + \frac{c}{m_1 l_2^2}(\theta_1 - \theta_2) \end{cases}$$

On peut faire la correspondance:

$$\begin{array}{lll} y_1 & \leftrightarrow & \theta_1 \\ y_2 & \leftrightarrow & \dot{\theta}_1 \\ y_3 & \leftrightarrow & \theta_2 \\ y_4 & \leftrightarrow & \dot{\theta}_2 \end{array}$$

et:

$$\begin{array}{lll} f_1 & = & y_2 \\ f_2 & = & -\frac{g}{l_1}\sin y_1 + \frac{c}{m_1 l_1^2}(y_3 - y_1) \\ f_3 & = & y_4 \\ f_4 & = & -\frac{g}{l_2}\sin y_3 + \frac{c}{m_2 l_2^2}(y_1 - y_3) \end{array}$$

La méthode d'Euler, à proprement parler, consiste à remplacer le système d'équations (1.3) par un développement au premier ordre:

$$y_i(t + dt) = y_i(t) + f_i(y_j(t), t)dt$$

où dt prend maintenant une valeur petite mais finie.

Le problème ici est que $f_i(\{y_j(t)\}, t)$, la dérivée, est évaluée à l'instant t, au début de l'intervalle $[t, t+dt]$, ce qui est un choix pour le moins arbitraire. La méthode de Runge-Kutta développée ci-dessous tente de répondre à cette question en faisant une moyenne sur plusieurs évaluations.

2.2.2 Méthode de Runge-Kutta

Développement de la méthode de Runge-Kutta à l'ordre 4, s'écrit: on commence par calculer les dérivées à l'instant t^2 comme dans la méthode d'Euler:

$$f_i^{[1]} = f_i(\{y_j(t)\}, t)$$

puis on avance d'un demi-pas, et l'on réévalue les dérivées:

¹et même à un nombre quelconque n d'équations de degré p pour obtenir n x p équations du premier ordre

²on s'intéresse ici à des équations qui dépendent du temps, mais évidemment, ceci est généralisable à n'importe quel type de variable

$$y_i^{[1]} = y_i(t) + f_i^{[1]} \frac{dt}{2} f_i^{[2]} = f_i(\{y_j^{[1]}(t)\}, t + \frac{dt}{2})$$

On revient au point de départ, puis on fait de nouveau un demi-pas avec les nouvelles valeurs des dérivées $f_i^{[2]}$, et enfin on évalue de nouveau les dérivées:

$$y_i^{[2]} = y_i(t) + f_i^{[2]} \frac{dt}{2} f_i^{[3]} = f_i(\{y_j^{[2]}(t)\}, t + \frac{dt}{2})$$

On revient de nouveau au point de départ et l'on fait un pas complet cette fois en utilisant la troisième évaluation des dérivées:

$$y_i^{[3]} = y_i(t) + f_i^{[3]} \frac{dt}{2} f_i^{[4]} = f_i(\{y_j^{[3]}(t)\}, t + \frac{dt}{2})$$

L'on possède alors quatre évaluations des dérivées dont on fait une moyenne pondérée:

$$f_i^m = \frac{1}{6}(f_i^{[1]} + 2f_i^{[2]} + 2f_i^{[3]} + f_i^{[4]})$$

et l'on fait alors un pas complet avec ces "dérivées":

$$y_i(t + dt) = y_i(t) + f_i^m dt$$

Un grand nombre de problèmes de physique ont été résolus de la sorte (d'autant plus que le programme correspondant tient en quelques lignes), mais il faut se rappeler qu'en général 99%, sinon plus, du temps de calcul dans une simulation de dynamique moléculaire est consacré au calcul des forces, c'est à dire les dérivées en termes d'équations différentielles, à cause des $\frac{n(n-1)}{2}$ paires d'atomes dont il faut calculer l'interaction. Ainsi, une méthode dans laquelle il faut calculer les forces quatre fois par pas n'est probablement pas la meilleure, même si l'on peut en attendre la possibilité de choisir un pas d'intégration plus grand.

2.2.3 Algorithme de Verlet

C'est un algorithme couramment utilisé, très simple célèbre, appelé encore "sautemouton" ou " *leap-frog* ". L'idée de base est d'écrire la fonction de position $\vec{r}(t)$ en troisième ordre du développement de Taylor

Soit $\vec{v}(t)$ la vitesse, et $\vec{a}(t)$ l'accélération, et \vec{b} la troisième dérivée de $\vec{r}(t)$ par rapport à t .

En entrée, on donne une configuration:

$$\{\vec{r}_1(0), \dots, \vec{r}_N(0), \vec{v}_1(0), \dots, \vec{v}_N(0)\}$$

et on souhaite obtenir en sortie, après un intervalle t et avec la meilleure précision possible, une configuration finale:

$$\{\vec{r}_1(t), \dots, \vec{r}_N(t), \vec{v}_1(t), \dots, \vec{v}_N(t)\}$$

L'algorithme de Verlet, que l'on se propose de justifier dans ce qui suit, permet de réaliser cette opération de façon satisfaisante, en utilisant l'opérateur de Liouville:

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\delta t + (1/2)\vec{a}(t)\delta t^2 + (1/6)\vec{b}(t)\delta t^3 + O(\delta t^4)$$

$$\vec{r}(t - \delta t) = \vec{r}(t) - \vec{v}(t)\delta t + (1/2)\vec{a}(t)\delta t^2 - (1/6)\vec{b}(t)\delta t^3 + O(\delta t^4)$$

en sommant les deux équations on trouve l'équation d'évolution approximative pour une particule:

$$\vec{r}(t + \delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \delta t) + \vec{a}(t)\delta t^2 + O(\delta t^4) \quad (2.4)$$

l'accélération est donnée par:

$$\vec{a}(t) = -(1/m) \nabla \vec{V}(r(t)) \quad (2.5)$$

et les vitesses :

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t + \delta t) - \vec{r}(t - \delta t)}{2\delta t} \quad (2.6)$$

La détermination de la vitesse permet d'obtenir la position de l'atome à l'aide de l'équation précédemment énoncée à l'instant $(t + \delta t)$.

La répétition de cette procédure à des intervalles de temps discrets en fonction de la vitesse aboutit à l'identification de la trajectoire.

2.3 Nécessité des méthodes semi-empiriques:

Les lois fondamentales nécessaires à la compréhension des phénomènes en physique et chimie sont en grande partie connues. La difficulté est que leur application rigoureuse conduit souvent à des équations trop compliquées[12]. Il est donc souhaitable de développer des méthodes pratiques approchées, en particulier dans le domaine de la mécanique quantique dans le but d'expliquer les particularités des systèmes atomiques complexes sans recourir à des calculs excessivement difficiles, de type "ab-initio" lesquels ne sont possible qu'avec un nombre limité d'atomes et nécessite des calculateurs de plus en plus performants. Par exemple, la résolution des équations de Roothaan concernant les intégrales de répulsion inter électronique de coulomb conduit à des calculs extrêmement volumineux. Par contre, les méthodes approchées semi-empiriques simplifient les modèles en négligeant la plupart (ou la totalité) des intégrales moléculaire de répulsion coulombienne. En outre, les intégrales de coeur ne sont pas normalement calculées en toute rigueur, mais on les considère comme des paramètres ajustables de façon à obtenir la meilleur concordance avec des résultats expérimentaux ou des calculs "ab-initio".

2.4 Modèle en Liaisons Fortes:

Dans le chapitre 2 nous allons utiliser une méthode semi-empirique utilise le modèle en Liaisons Fortes ("Tight-Binding"), pour l'étude du système CoPt. Cette approche, elle part d'une base que l'interaction électronique entre les atomes est supposée être relativement faible et les électrons suffisamment localisés autour des noyaux, ce qui permet d'écrire leur fonction d'onde comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques centrées sur chaque site. Cette approximation est souhaitable quand les distances interatomiques sont grandes devant l'étendue des fonctions d'ondes atomiques. Elle s'applique en particulier au cas des bandes étroites (3d, 4d, 5d et 5f) des métaux de transition et à tout matériau caractérisé par des états de valence localisés autour des atomes.

Dans ce sous-chapitre nous décrivons l'expression de l'hamiltonien dans l'approximation des Liaisons Fortes. Puis nous en déduisons l'expression de la densité d'états électronique locale en volume, qui permet le calcul de l'énergie de bande par site. Puis nous exprimons la densité électronique dans le cadre de l'approximation au second moment (SMA, "Second Moment Approximation ") qui permet d'obtenir un potentiel interatomique à "N-corps".

2.4.1 Hamiltonien en Liaisons Fortes:

L'Hamiltonien à un électron s'écrit:

$$H = T + \sum_{i=1}^N V_i \quad (2.7)$$

où T est le terme d'énergie cinétique et V_i le potentiel atomique centré sur l'atome i, chaque fonction d'onde peut s'exprimer comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques notées $|i\lambda\rangle$ où i est l'indice du site atomique et λ l'indice de dégénérescence de l'orbitale ($\lambda = 1, \dots, l$).

On se place dans une base supposée orthonormée et complète des orbitales atomiques (ce qui nécessite que le recouvrement des orbitales soit négligeable) de telle sorte que:

$$\langle i\lambda | j\mu \rangle = \delta_{ij} \delta_{\lambda\mu} \quad (2.8)$$

Dans cette base, les éléments de matrice de l'hamiltonien peuvent s'écrire:

$$H_{ij}^{\lambda\mu} = \langle i\lambda | T + \sum_k V_k | j\mu \rangle = \langle i\lambda | T + V_j | j\mu \rangle + \langle i\lambda | \sum_{k \neq j} V_k | j\mu \rangle \quad (2.9)$$

Sachant que chaque orbitale atomique obéit nécessairement à l'équation de Schrödinger pour un atome isolé et dans la mesure où V_j est assimilable au potentiel d'un atome libre, on a:

$$(T + V_j)|j\mu\rangle = \epsilon_{j\mu}|j\mu\rangle \quad (2.10)$$

où $\epsilon_{j\mu}$ est l'énergie du niveau atomique de l'atome j pour l'orbitale μ qui peut dépendre de la structure atomique locale. Ceci permet d'écrire:

$$H_{ij}^{\lambda\mu} = \epsilon_{j\mu}\delta_{ij}\delta_{\lambda\mu} + \sum_{k \neq j} \langle i\lambda | V_k | j\mu \rangle \quad (2.11)$$

On peut remarquer que le second terme est constitué d'intégrales à trois centres et d'intégrales à deux centres. Les premières sont généralement négligées et les secondes peuvent se limiter aux proches voisins du fait que les orbitales d s'atténuent exponentiellement avec la distance interatomique. Ainsi, parmi les éléments $\langle i\lambda | V_k | j\mu \rangle$, on ne conserve que ceux où $k=i$. Les éléments de matrice intra-atomiques sont représentés par:

$$H_{ij}^{\lambda\mu} = \epsilon_{j\mu}\delta_{\lambda\mu} + \langle i\lambda | \sum_{k \neq j} V_k | j\mu \rangle \quad (2.12)$$

où le second terme, connu sous le nom d'intégrale de champ cristallin ou intégrale de dérive, a pour effet d'abaisser légèrement le niveau atomique. Il est habituellement négligé.

Les éléments de matrice inter-atomiques appelés intégrales de saut ou de transfert sont de la forme:

$$H_{ij}^{\lambda\mu} = \langle i\lambda | V_i | j\mu \rangle = \beta_{ij}^{\lambda\mu} \quad (2.13)$$

Elles sont responsables de la formation de la bande à partir des niveaux atomiques discrets (i.e. levée de dégénérescence atomique). En d'autres termes, elles permettent aux électrons de "sauter" de site en site dans le solide. Elles s'expriment en fonction des cosinus directeurs l, m, n du vecteur $\vec{R}_{ij} = \vec{R}_i + \vec{R}_j$ et d'un certain nombre d'intégrales indépendantes appelées paramètres de Slater et Koster [13].

Cela nous permet de formuler l'hamiltonien en Liaisons Fortes en fonction des paramètres $\epsilon_{i\lambda}$ (énergie du niveau atomique) et $\beta_{ij}^{\lambda\mu}$ (intégrale de saut) de la manière suivante:

$$H = \sum_{i,\lambda} |i\lambda\rangle \epsilon_{i\lambda} \langle i\lambda| + \sum_{i,j \neq i, \lambda, \lambda \neq \mu} |i\lambda\rangle \beta_{ij}^{\lambda\mu} \langle j\mu| \quad (2.14)$$

où les sites atomiques i et j sont proches voisins.

Selon la méthode usuelle, on résout l'équation de Schrödinger:

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle \quad (2.15)$$

où les états propres $|n\rangle$ sont des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques, soit:

$$|n\rangle = \sum_{i\lambda} c_{i\lambda} |i\lambda\rangle \text{ avec } \begin{cases} i = 1, \dots, N \\ \lambda = 1, \dots, l \end{cases} \quad (2.16)$$

Ce qui conduit à un système linéaire de dimension $N \times l \times N \times l$ que l'on réduit à $l \times l$ si on considère un solide avec 1 atome par maille et dans lequel on applique le théorème de Bloch:

$$c_{i\lambda} = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ik \cdot R_i} c_\lambda(k) \quad (2.17)$$

Les équation du système $l \times l$ sont alors de la forme:

$$(E_0^\lambda - E) c_\lambda(k) + \sum_{j\lambda} \beta_{\lambda\mu} e^{ik \cdot R_j} c_\mu(k) = 0 \quad (2.18)$$

Leurs solutions en tout point k de la zone de Brillouin caractérisent la courbe de dispersion $E(k)$ et la densité d'états résultante. Ceci permet également d'obtenir l'énergie de bande. Cependant, cette méthode nécessite, pour utiliser le théorème de Bloch, d'avoir des conditions périodiques dans toutes les directions.

L'avantage du formalisme des Liaisons Fortes est justement de pouvoir caractériser la densité d'états dans l'espace direct, sans avoir à diagonaliser l'hamiltonien.

2.4.1.1 Densité d'états électroniques:

Très souvent, on suppose que l'alliage peut être décrit par une structure de bandes dont la densité d'états $n(\varepsilon, c)$ correspondant à une concentration c se déduit simplement de la densité d'états du métal pur $\{n(\varepsilon, 0) = n(\varepsilon)\}$, sans changement de forme, par un simple déplacement des énergies:

La densité d'états électronique totale $n(E)$ est simplement le nombre d'états d'énergie compris entre E et $E + dE$, divisé par dE . On peut l'écrire en utilisant la notation de Dirac:

$$n(E) = \frac{1}{lN} \sum_n \delta(E - E_n) \quad (2.19)$$

Si on définit l'opérateur $\delta(E.Id - H)$, où Id est la matrice identité, tel que:

$$\delta(E.Id - H)|n\rangle = \delta(E - E_n)|n\rangle \quad (2.20)$$

alors on peut exprimer la densité d'états comme:

$$n(E) = \frac{1}{lN} Tr \delta(E.Id - H) \quad (2.21)$$

où la trace est définie sur l'ensemble des états électroniques de l'espace de Hilbert pour une base quelconque, par exemple la base des orbitales atomiques $|i\lambda\rangle$ décrite précédemment.

On peut définir ainsi la densité d'états locale $n_i(E)$ au site i à partir des densités d'états projetées sur chaque orbitale λ notées $n_{i\lambda}(E)$ [14]:

$$n_i(E) = \frac{1}{l} \sum_{\lambda} n_{i\lambda}(E) \quad (2.22)$$

sachant que les $n_{i\lambda}(E)$ sont définies comme:

$$n_{i\lambda}(E) = \sum_n c_{i\lambda}^*(E_n) c_{i\lambda}(E_n) \delta(E - E_n) \quad (2.23)$$

telles que d'après la condition de normalisation:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} n_{i\lambda}(E) dE = \int_{-\infty}^{+\infty} n_i(E) dE = 1 \quad (2.24)$$

La densité d'états totale est alors définie par la somme normalisée de toutes les densités locales:

$$n(E) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N n_i(E) = \frac{1}{lN} \sum_{\lambda=1}^l \sum_{i=1}^N n_{i\lambda}(E) \quad (2.25)$$

Il existe deux moyens de caractériser la densité d'états électroniques[6]: la méthode des moments qui permet de définir $n(E)$ par la donnée de ses moments d'ordre p , p étant plus ou moins élevé selon le degré de précision souhaité, et la méthode de récursion utilisant la fraction continue[6]. Ces méthodes sont reliées par des relations simples (du moins en ce qui concerne les premiers moments).

2.4.1.2 Méthode des moments

D'une manière générale, la densité d'états peut être caractérisée par la donnée de tous ses moments, le moment d'ordre p s'écrivant:

$$\mu_p = \int_{-\infty}^{+\infty} E^p n(E) dE. \quad (2.26)$$

D'après (2.21), et en utilisant le fait que $E^n \text{Tr} \delta(E.Id - H) = \text{Tr} H^n \delta(E.Id - H)$ [14], on en déduit que le moment d'ordre p s'exprime également par:

$$\mu_p = \frac{1}{lN} \text{Tr} H^p = \frac{1}{lN} \sum_{i\lambda} \langle i\lambda | H^p | i\lambda \rangle \quad (2.27)$$

La deuxième égalité est obtenue en développant la trace dans la base des orbitales atomiques. Cette notation est particulièrement intéressante puisqu'en introduisant p relations de fermeture $\sum_{j\mu} |j\mu\rangle \langle j\mu| = 1$ on obtient p equations de la forme:

$$\mu_p = \frac{1}{lN} \sum_{i\lambda, j\mu, k\alpha, \dots} \langle i\lambda | H | j\mu \rangle \langle j\mu | H | k\alpha \rangle \dots \langle \dots | H | i\lambda \rangle \quad (2.28)$$

D'après l'expression de H donnée par (2.14), on obtient une relation simple entre le moment d'ordre p et les paramètres $\epsilon_{i\lambda}^0$ et $\beta_{ij}^{\lambda\mu}$. Cette relation revient à considérer tous les chemins fermés de p sauts partant du site i (et de l'orbitale λ) et y revenant, y compris les sauts "sur place" concernant les niveaux atomiques.

Les premiers moments se calculent aisément et ont une signification physique:
Le moment d'ordre zéro représente le nombre total d'états disponibles (normé)

$$\mu_0 = \frac{1}{lN} \sum_{i\lambda} \langle i\lambda | i\lambda \rangle = 1, \quad (2.29)$$

le moment d'ordre un correspond au centre de gravité de la bande

$$\mu_1 = \frac{1}{lN} \sum_{i\lambda} \langle i\lambda | H | i\lambda \rangle = \frac{1}{lN} \sum_{i\lambda} \epsilon_{i\lambda}^0, \quad (2.30)$$

le second moment:

$$\mu_2 = \frac{1}{lN} \sum_{i\lambda} \langle i\lambda | H^2 | i\lambda \rangle = \mu_1^2 + \frac{1}{lN} \sum_{i, j \neq i, \lambda, \mu \neq \lambda} \beta_{ij}^{\lambda\mu^2}, \quad (2.31)$$

dont la racine carrée représente l'écart quadratique moyen de la densité d'états (dans le cas d'une bande d seule, la racine carrée du second moment peut être reliée à la largeur à mi-hauteur de la bande d).

μ_3 renseigne sur l'asymétrie de la bande, μ_4 sur son étalement...

La donnée de tous les moments permet de d'écrire la densité d'états grâce à la fonction caractéristique des moments:

$$f(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-it)^n}{n!} \mu_n \quad (2.32)$$

dont la transformée de fourier donne la densité d'états [15]:

$$n(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{iEt} f(t) dt. \quad (2.33)$$

Comme il est impossible de connaître tous les moments, on peut approximer la densité d'états par une fonction ayant les même premiers moments, ou bien on utilise la fraction continue qui permet de calculer directement la densité d'états par l'intermédiaire de coefficients que l'on peut relier aux moments.

2.4.1.3 Expression de l'énergie de bande

L'énergie de bande au site i s'exprime par:

$$E_i^b = \sum_{\lambda} \int_{-\infty}^{E_F} (E - \epsilon_{i\lambda}) n_{i\lambda}(E, \epsilon_{i\lambda}) dE \quad (2.34)$$

avec, d'après ce qui précède pour les sites de surface:

$$\epsilon_{i\lambda} = \epsilon_{\lambda}^0 + \delta\epsilon_{i\lambda} \quad (2.35)$$

où ϵ_{λ}^0 est le niveau atomique de l'orbitale λ dans le volume et $\delta\epsilon_{i\lambda}$ est le décalage de ce niveau correspondant au site i . D'après ce qui précède, $\delta\epsilon_{i\lambda} \neq 0$ lorsque i est un site de surface.

Si on développe l'expression (2.34), on obtient:

$$E_i^b = \sum_{\lambda} \int_{-\infty}^{E_F} (E - \epsilon_{\lambda}^0) n_{i\lambda}(E, \epsilon_{i\lambda}) dE - N_{i\lambda} \delta\epsilon_{i\lambda} \quad (2.36)$$

où $N_{i\lambda}$ est le remplissage de la bande λ au site i .

Dans le cas d'une neutralité globale (déplacements rigides des niveaux atomiques de toutes les orbitales) on a:

$$\delta\epsilon_{i\lambda} = \delta\epsilon_i \quad \forall \lambda \text{ et } N_{i\lambda} \neq N_{\lambda}^0 \text{ mais } \sum_{\lambda} N_{i\lambda} = N^0$$

où N^0 est le nombre total d'électrons sur toutes les orbitales et donc:

$$\sum_{\lambda} N_{i\lambda} \delta\epsilon_{i\lambda} = N^0 \delta\epsilon_i \quad (2.37)$$

Dans le cas d'une neutralité par orbitale (pas de transfert de charge entre les orbitales): $\delta\epsilon_{i\lambda} \neq \delta\epsilon_{i\mu}$ si $\lambda \neq \mu$ et $N_{i\lambda} = N_{\lambda}^0 \forall i$ et donc:

$$\sum_{\lambda} N_{i\lambda} \delta\epsilon_{i\lambda} = N_{\lambda}^0 \delta\epsilon_{i\lambda} \quad (2.38)$$

Dans les expressions ci-dessus, la densité d'états local $n_{i\lambda}(E, \delta\epsilon_{i\lambda})$ est celle déterminée après le calcul autocohérent tel qu'on l'a explicité précédemment. On peut également déterminer l'énergie de bande de manière raisonnable à partir de la densité d'états initiale (avant autocohérence) notée $n_{i\lambda}^*(E)$ en autorisant un déplacement du niveau de Fermi E_F^* pour conserver la charge de volume. L'énergie de bande est alors approximée par:

$$E_i^b \approx \sum_{\lambda} \int_{-\infty}^{E_F^*} (E - \epsilon_{\lambda}^0) n_{i\lambda}^*(E) dE \quad (2.39)$$

En introduisant le niveau de Fermi du volume selon la formule:

$$E_i^b \approx \sum_{\lambda} \left(\int_{-\infty}^{E_F} (E - \epsilon_{\lambda}^0) n_{i\lambda}^*(E) dE - \int_{-E_F^*}^{E_F} (E - \epsilon_{\lambda}^0) n_{i\lambda}^*(E) dE \right) \quad (2.40)$$

on peut approximer (2.39) dans le cas où E_F^* est voisin de E_F par l'expression suivante:

$$E_i^b \approx \sum_{\lambda} \left(\int_{-\infty}^{E_F} E n_{i\lambda}^*(E) dE - E_F \delta N_{i\lambda} - \epsilon_{\lambda}^0 N_{\lambda}^0 \right) \quad (2.41)$$

Pour déterminer l'énergie de site totale, il faut ajouter au terme de bande attractif ci-dessus un terme répulsif correspondant à la répulsion entre les noyaux atomiques. Celui-ci est déterminé empiriquement par un potentiel de type Born-Mayer:

$$E_i^r = \sum_j A e^{-p(\frac{r_{ij}}{r_0^0} - 1)} + C \quad (2.42)$$

où A , p et C sont ajustés sur les valeurs expérimentales de l'énergie de cohésion, du paramètre de maille [7] et du module de compressibilité [16]. Il faut noter que la constante C permet de compenser l'erreur faite sur les niveaux atomiques ϵ_{λ}^0 intervenant dans le terme attractif. En effet, les niveaux atomiques étant issus d'un schéma d'interpolation [13] ne sont qu'effectifs et ne peuvent en aucun cas rendre compte des niveaux atomiques de l'atome isolé.

2.5 Approximation au Second Moment de la densité d'états (SMA)

La cohésion des métaux de transition est essentiellement gouvernée par les électrons d [17]. De plus, J. Friedel[17] et F. Ducastelle[14] ont montré qu'il n'est pas nécessaire de connaître les détails de la densité d'états pour caractériser les propriétés de cohésion de ces métaux et leurs évolutions le long de la série lorsqu'on fait varier le nombre d'électrons d . Il suffit d'avoir la répartition globale en énergie de tous les

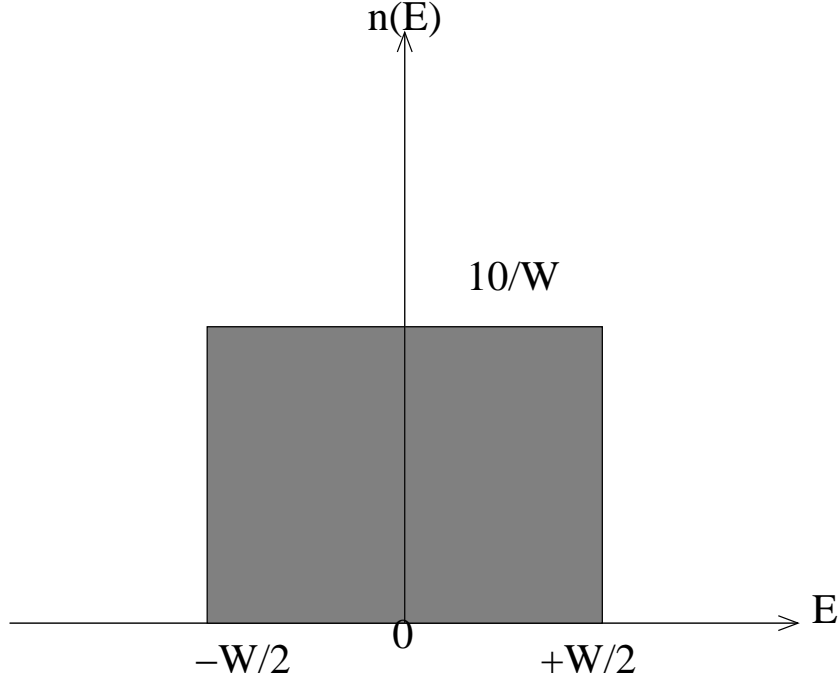


Figure 2.1: Densité d'états approximée au second moment.

états, qui est fournie précisément par la largeur moyenne de la bande. L'approximation au second moment consiste à caractériser la densité d'états en se limitant aux moments d'ordre inférieur ou égal à 2 que nous avons développés précédemment dans le cas général (2.29 à 2.31) et que nous utilisons à présent en ce qui concerne les orbitales d ($l=10$) pour le site i .

Si on choisit une forme rectangulaire pour $n_i(E)$, centrée en ϵ_i^d choisie comme origine des énergies et telle que figure(2.1):

$$\forall E \in [-W_i/2, +W_i/2], W_i n_i(E) = 10 \quad (2.43)$$

(on remarque qu'on a choisi ici de normer la densité à 10, nombre d'états disponibles en bande d). L'identification du second moment de cette densité d'états de forme rectangulaire est triviale et conduit à:

$$W_i^2 = 12 \sum_{j\mu} \beta_{ij}^{\lambda\mu^2} \quad (2.44)$$

On en déduit que $n_i(E) = 10 \sqrt{12 \sum_{j\mu} \beta_{ij}^{\lambda\beta^2}}^{-1}$. Sachant que le nombre d'électrons par

atome dans le métal est donné par:

$$N_d = \int_{-\infty}^{E_F} n_i(E) dE, \quad (2.45)$$

on peut calculer le niveau de Fermi:

$$E_F = \left(\frac{N_d}{10} - \frac{1}{2}\right) W_i \quad (2.46)$$

et ainsi l'énergie de bande au site i d'après l'expression:

$$E_i^b = \int_{-\infty}^{E_F} E n_i(E) dE = -N_d \left(1 - \frac{N_d}{10}\right) \frac{W_i}{2}. \quad (2.47)$$

D'après (2.44) et si on pose de plus:

$$\beta_{ij}^{\lambda\mu} = \beta_0^{\lambda\mu} e^{-q(\frac{r_{ij}}{r_0}-1)} \text{ et } \xi = \beta_0^{\lambda\mu} \sqrt{3} N_d (10 - N_d) \quad (2.48)$$

où r_{ij} est la distance entre les sites i et j et r_0 la distance d'équilibre dans le volume entre atomes premiers voisins, alors l'énergie de bande au site i s'écrit de la façon suivante:

$$E_i^b = -\sqrt{\xi^2 \sum_j e^{-2q(\frac{r_{ij}}{r_0}-1)}} \quad (2.49)$$

Notons que l'application de ce modèle aux métaux nobles peut sembler paradoxale puisque ces métaux ont une bande d pleine, $N_d=10$ et donc $\xi=E_i^b=0$! Pour expliquer le succès constaté empiriquement de la formule (2.49) pour ces métaux, B. Legrand et M. Guillopé [18] ont montré que dans ce cas, la cohésion n'est plus due à l'élargissement de la bande, mais à son déplacement en fonction de l'environnement local. On montre effectivement que l'intégrale de dérive correspondant au déplacement de la bande, n'est plus négligeable devant l'élargissement de celle-ci (l'intégrale de saut) pour les métaux de fin de série de transition, donc a fortiori pour les métaux nobles. Cela est probablement lié à l'importance de l'hybridation s-d en fin de série.

L'énergie de bande exprimée par (2.49) à partir de la structure électrique va constituer le terme attractif du potentiel en Liaisons Fortes dans l'approximation au second moment. On peut remarquer, à ce stade, que les paramètres du modèle (ξ et q) sont ajustés sur la structure électronique.

Finalement, l'énergie par atome est obtenue en ajoutant au terme attractif de bande (2.49) un terme répulsif sous forme d'interactions de paires, pour assurer la stabilité du réseau, soit:

$$E_i = E_i^b + E_i^r \quad (2.50)$$

L'énergie au site i s'exprime alors sous la forme:

$$E_i = - \sqrt{\sum_{j, r_{ij} < r_c} \xi_{IJ}^2 \exp(-2q_{IJ}(\frac{r_{ij}}{r_0^{IJ}} - 1))} + \sum_{j, r_{ij} < r_c} A_{IJ} \exp((-p_{IJ}(\frac{r_{ij}}{r_0^{IJ}} - 1))) \quad (2.51)$$

où $(\xi, q, A$ et $p)$ sont les paramètres du modèle (la constante C est nulle dans ce cas où l'on traite uniquement les électrons d). D'après ce qui précède, ξ et q pourraient être déterminés directement à partir de la structure de bande dans le cas où on ne tient compte que de la bande d .

Les paramètres du potentiel sont ainsi ajustés pour reproduire les valeurs expérimentales de l'énergie de cohésion, du paramètre de réseau [7] et de quelques constantes élastiques [8] (module de compressibilité B et modules de cisaillement C_{44} et C') du métal. Il est essentiel de remarquer que la seule présence de la racine carrée dans (2.49) confère au potentiel un caractère non additif, autrement dit "à N - corps", primordial dans l'obtention de quelques résultats remarquables que les potentiels de paires sont incapables de reproduire, par exemple:

- Les énergies de formation de lacune [19].
- Les relaxations vers l'intérieur (contraction) des surfaces [20, 18]

Actuellement, seule les méthodes *ab initio* (LDA, LMTO, *car-Parnello*) issues de la théorie de la fonctionnelle de la densité calculent l'énergie totale du système sans paramétrisation. Cependant elles sont relativement lourdes à mettre en oeuvre pour déterminer la structure et la morphologie d'équilibre d'agrégats de métaux de transition, même au niveau des plus petites tailles.

Une approche semi-empirique comme le potentiel en Liaisons Fortes dans l'approximation au second moment constitue une méthode de choix à l'heure actuelle pour caractériser de manière réaliste des particules de taille comparable à celle des particules observées expérimentalement, c'est à dire de plusieurs centaines à plusieurs milliers d'atomes.

2.6 Méthode Monte-Carlo

Les simulations Monte Carlo consistent en une marche dirigée dans l'espace des configurations possibles du système. L'algorithme est conçu de manière ce que chaque configuration apparaisse au cours de la simulation avec une probabilité égale à son poids statistique. Les moyennes thermodynamiques sont par conséquent égales, dans la limite d'un nombre infini d'itérations Monte Carlo, aux moyennes réalisées sur les configurations générées lors de la simulation. Elle porte ce nom parce qu'elle est basée sur l'utilisation de nombres aléatoires.

Les travaux les plus anciens font état des premiers succès qui ont établi la simulation comme un outil majeur d'investigation de la physique de la matière condensée. La méthode de Monte-Carlo (MC) fut développée par Von Neuman, Ulam et Metropolis, à la fin de la seconde guerre mondiale, pour l'étude de la diffusion des neutrons

dans un matériau fissile. N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller et E. Teller [21] furent les pionniers de l'investigation de la matière par simulation sur l'ordinateur. Ils réalisèrent la simulation d'un liquide simple (disques durs se déplaçant en deux dimensions) par la méthode MC. Ils proposèrent ce qui porte désormais le nom de MC Metropolis et qui est devenu la base des simulations MC des systèmes de particules en interaction.

Cette méthode permet l'estimation des moyennes de grandeurs physiques données par la formulation de Gibbs de la mécanique statistique sous la forme d'intégrales multidimensionnelles. Les premières simulations furent réalisées dans l'ensemble canonique (N , V et T constants), puis la technique fut étendue aux autres ensembles statistiques. On génère une séquence aléatoire d'états accessibles (chaîne de Markov) dans l'espace des configurations du système. On échantillonne en privilégiant les régions où le facteur de Boltzmann ($\exp(-U/K_B T)$), c'est-à-dire la densité de probabilité de l'ensemble canonique dans cet espace, est le plus élevé (algorithme de Metropolis). La probabilité d'une configuration particulière d'énergie potentielle U_i est alors proportionnelle à $\exp(-U_i/K_B T)$.

2.7 Comparaison entre méthode MC et DM

Les potentiels inter-atomiques utilisés dans la dynamique moléculaire classique souffrent souvent de la façon très approchée et indirecte dont les électrons sont traités. A priori, l'effet des électrons est caché dans les paramètres du potentiel, qui doivent être déterminés par ajustement. En général, cet ajustement se fait sur des données expérimentales, qui ne sont pas toujours facilement accessibles, ou par des résultats de calculs "ab-initio".

Le choix entre la méthode Monte-Carlo ou la méthode Dynamique Moléculaire se fait en considérant l'efficacité relative de ces deux techniques en fonction du problème à traiter. Pour l'obtention des propriétés statiques d'équilibre des systèmes (quasi-)ergodiques, les deux méthodes sont équivalentes, car dans ce cas les moyennes temporelles et les moyennes d'ensemble fournissent les mêmes résultats. Il est alors préférable de choisir l'approche DM puisqu'elle fournit le mouvement des particules. En effet, elle permet d'atteindre en outre les propriétés dynamiques et de transport qui sont inaccessibles par la technique MC. Le mouvement détaillé des atomes peut être analysé et conduire notamment à la connaissance des mécanismes précis des phénomènes physiques (diffusions dans les solides).

D'autre part, la DM offre un échantillonnage plus efficace de l'espace des configurations quand il s'agit de traiter des transitions de phases structurales ou des changements conformationnels de grandes molécules. Dans ce cas, le chemin à parcourir d'une région de l'espace des phases à une autre requiert un réarrangement collectif des coordonnées de nombreuses particules. La DM permet alors de trouver

des chemins plus directs que ceux générés par des mouvements MC aléatoires non corrélés et de ce fait moins efficaces.

Par contre, la méthode MC est plus facile à appliquer, et surtout plus intéressante, dans le cas d'une énergie potentielle mathématiquement compliquée, puisqu'on peut s'affranchir d'une évaluation explicite des forces, difficile mais indispensable à la DM. Par ailleurs, une situation où la nature non réelle des mouvements MC peut être exploitée est celle des mélanges, notamment quand l'interdiffusion des espèces est trop lente pour être observée à l'échelle de temps de la DM. Enfin, de nombreuses techniques MC ont été développées spécialement pour le calcul des énergies libres.

3 Modèle TB-SMA pour l'étude du CoPt

3.1 Introduction

Ce chapitre commence d'abord par un rappel des principales propriétés de ce système, nous décrirons ensuite le modèle semi-empirique TB-SMA et les méthodes permettant la paramétrisation de ce modèle. Cette étude présentée a été entreprise dans le but d'estimer la validité d'un potentiel second moment dans l'extension de son utilisation aux alliages CoPt, la méthode que nous avons utilisée consiste à reproduire des données expérimentales de l'alliage équiatomique CoPt ($L1_0$). Par contre une étude publiée[22] a utilisé une approche différente en utilisant des données expérimentales de l'alliage CoPt très dilué, pour des tudes de couches minces déposées sur un substrat pur Pt ou pur Co. Dans tout le mémoire, nous utiliserons les potentiels obtenus par les deux méthodes notées Potentiel 1 et Potentiel 2, nous comparons les deux approches en référent.

Nous exposons finalement les résultats obtenus par Dynamique Moléculaire concernant les barrières énergétiques.

3.2 Propriétés du système Co-Pt

Parmi tous les alliages déjà étudiés, le système CoPt est l'un des plus prometteurs car susceptible de développer de fortes énergies d'anisotropie magnétocristalline du fait de la stabilité de la phase anisotrope $L1_0$ et du couplage spin-orbite très élevé dans le composé équiatomique ordonné de structure $L1_0$. Ceci a été mis en évidence par Brissonneau *et al.* [3], et confirmé par Eurin [4, 5].

Ce système a fait l'objet de très nombreux travaux tant expérimentaux que théoriques, et ce sont ses propriétés catalytiques et magnétiques qui font son intérêt. Nous présenterons ici ses propriétés structurales et cinétiques (migration atomique), ainsi que ses propriétés magnétiques.

3.2.1 Diagramme de phases

Le diagramme de phases du système CoPt donné par Hansen [23] est relativement imprécis: il mentionne l'existence des phases ordonnées $L1_0$ et $L1_2$ autour des compositions CoPt et CoPt₃ respectivement. Les contours du diagramme de phases chimique et magnétique du système Co-Pt ont été précisés par Dahmani [24, 25] en utilisant la diffraction de rayons X sur des échantillons trempés, et des mesures de résistivité in situ. Ce diagramme a été complété par C. Leroux [26] en utilisant la microscopie électronique à transmission (MET) in situ sur des échantillons trempés.

La figure (3.2.1) présente un aperçu général de ce système, ainsi que les température de curie des phases ordonnées et désordonnées. Notre étude concerne exclusivement la composition équiatomique 50-50 qui fait partie du domaine d'existence de la phase $L1_0$. Cette phase ordonnée est constituée d'une succession de plans purs cobalt et purs platine dans la direction [001] (figure 2.2).

Comme une grande partie de ce travail est consacrée à la croissance et aux propriétés de l'alliage CoPt de structure $L1_0$, il est important de mentionner quelques propriétés structurales de cette phase. La transition ordre-désordre qui se situe à 1110 K à température croissante figure (2.3 a) et à 1070 K à température décroissante [24] est fortement du premier ordre, c'est-à-dire que la discontinuité du paramètre d'ordre à la température de transition T_c est grande. La mise en ordre à longue distance dans cette structure s'accompagne d'un changement de symétrie cristalline d'une structure tétragonale (tfc) à cubique à face centrées (cfc). Par rapport à la maille cfc de la phase désordonnée, la maille tfc correspond à une réduction du paramètre de réseau suivant l'axe [001] (axe "c") et à une dilatation suivant les directions [100] et [010] (axes "a") figure(2.3 b). Des simulations du diagramme de phase par la méthode de variation des amas (CVM)[27] ont montré que le paramètre d'ordre varie de 1 à 0.85 entre 0 et T_c figure (2.3 a), ce qui signifie que l'ordre dans les domaines ordonnés est élevé, dès l'apparition de la phase ordonnée, et la discontinuité du paramètre d'ordre à la température de transition T_c est grande (il varie brutalement de 0.85 à 0, voir figure(3.2.1 a)). Par conséquent, dans un alliage massif à l'équilibre, un paramètre

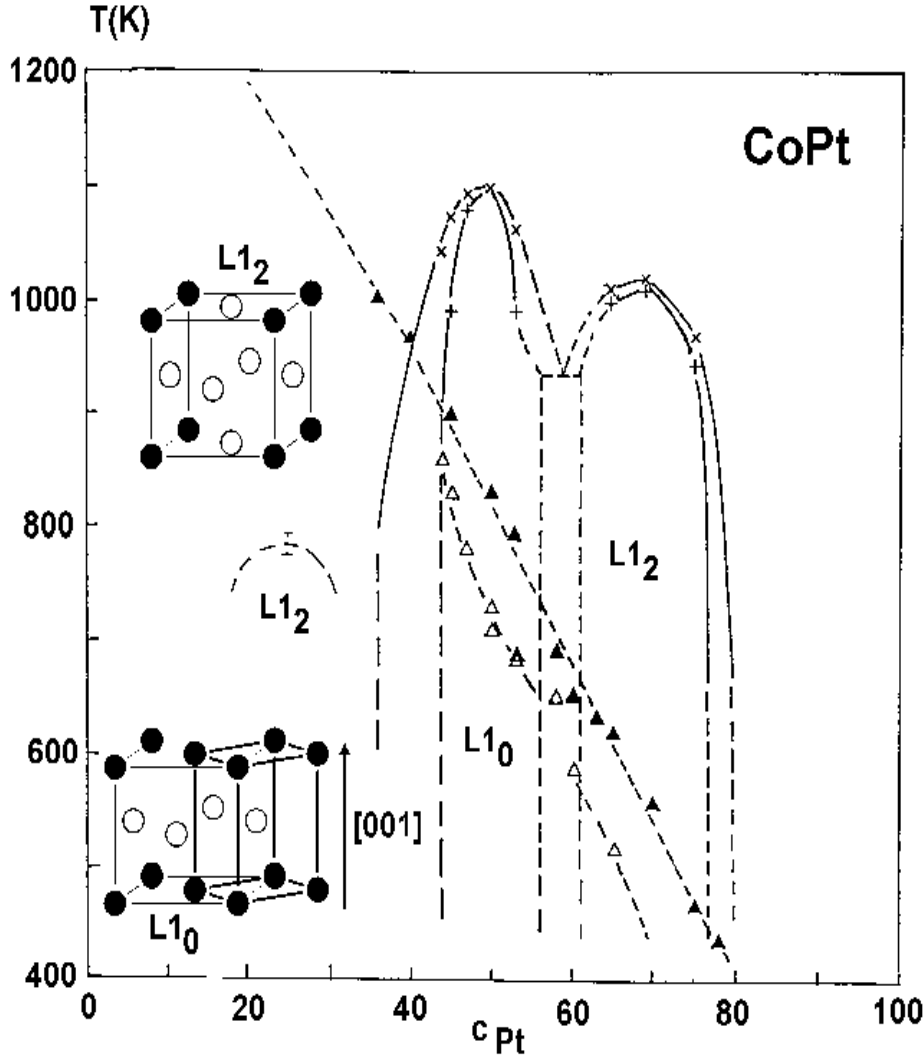


Figure 3.1: Diagramme de phase CoPt

d'ordre inférieur à 0.85 indique que l'alliage est constitué d'un mélange de phase ordonnée et désordonnée. Tous ces résultats théoriques ont été confirmés indirectement par l'étude in situ des paramètres de réseau par diffraction des rayons X en fonction de la température [26] figure(2.3 b) qui a montré qu'une forte corrélation entre le paramètre d'ordre et les paramètres de réseau.

Au sein de notre laboratoire, le système FePd a été étudié par résistivité 'in-situ' et

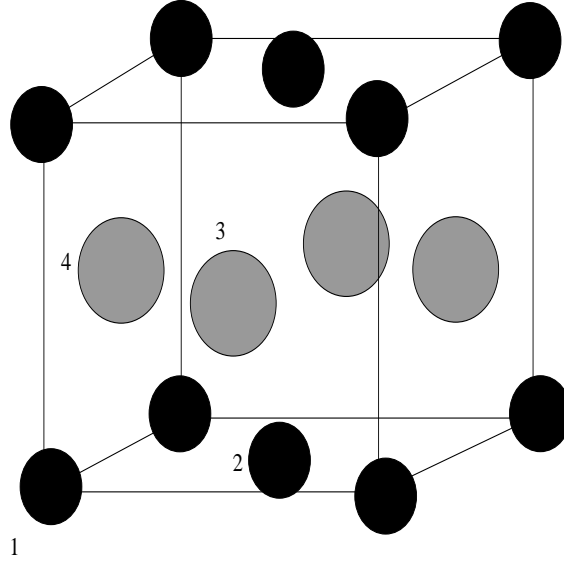


Figure 3.2: Structure L1₀ autour de la composition AB et environnement des deux atomes.

RX par Messad *et al.*[28]. Les énergies de migration trouvées sont plus faibles, de l'ordre de l'électron-volt.

3.2.2 Mobilité atomique

L'énergie d'activation pour la mise en ordre (relaxation ordre-ordre) qui représente en première approximation, la somme des énergies de formation et de migration des atomes a été déterminée par résistivité in situ [24] à basse température dans la phase CoPt₃. La valeur trouvée, 3.12 eV est en accord avec celle déduite de la croissance des domaines ordonnés étudiée par diffraction X [29] et elle est proche des énergies d'activation d'auto-diffusion dans le Cobalt et le Platine.

3.2.3 Propriétés magnétiques

Dans l'alliage CoPt les deux éléments sont magnétiques, et l'alliage est un matériau ferromagnétique. En ce qui concerne le lien entre l'état d'ordre et les propriétés magnétiques, des études [24, 25] ont montré que dans les alliages massifs CoPt de composition équiatomique l'aimantation à saturation est peu sensible à l'état d'ordre ($M_s^{ord}/M_s^{desord}=1.06$), tandis que la température de Curie diminue notablement avec le paramètre d'ordre ($T_c^{ord}/T_c^{desord}=0.88$).

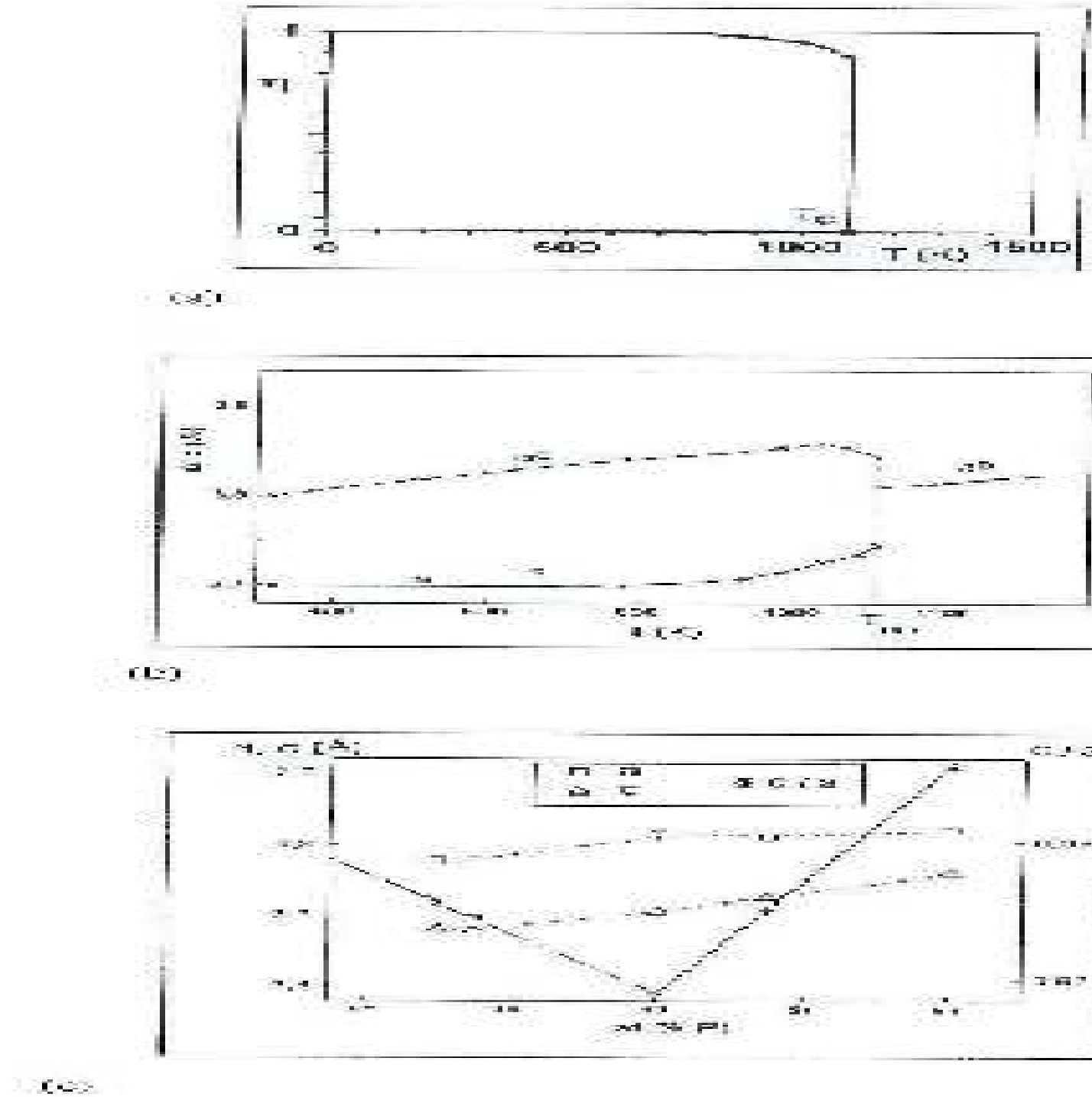


Figure 3.3: Propriétés du système CoPt, (a): Evolution du paramètre d'ordre avec la température dans l'alliage CoPt massif, calculée par CVM[27], (b): Evolution des paramètres de maille avec la température de l'alliage CoPt ordonné (a^O , c) et désordonné (a^D)[26], (c): Effet de la composition sur la tétragonalité de la maille[26]: paramètre de maille dans le plan (\square) et perpendiculaire au plan (Δ), et rapport a/c (\circ).

La répartition des moments magnétiques entre le cobalt et le platine reste un sujet de discussion. D'après les mesures de diffusion magnétique des neutrons dans CoPt₃ et CoPt, effectuées respectivement sur monocristal [30] et polycristal [31], les moments du cobalt et du platine seraient sensiblement les mêmes dans les deux composés, et il semblerait d'après ces résultats, que dans le système CoPt les moments du Co et du Pt varient peu avec la concentration, indiquant une faible dépendance des moments avec leur environnement.

Une estimation de l'aimantation à saturation a été faite par Eurin[4] à partir des mesures effectuées sur un composé ordonné CoPt à température ambiante: l'étude de Dahmani [24] on montré qu'il faut appliquer un champ d'environ 15 T pour saturer un polycristal ordonné. Par conséquent, l'énergie d'anisotropie magnétique d'un monocristal qui comporte un seul variant (en proportion de 97%), déterminée par Eurin à partir de mesures effectuées à l'ambiante avec un champ magnétique maximum de 7 T, est une limite inférieure. Cependant, sa valeur (46×10^{46} erg/cm³) est 8 fois supérieur à celle du Co dans la structure hexagonale compacte.

3.3 Dynamique Moléculaire en Liaisons Fortes (TB-MD-SMA)

L'algorithme de Dynamique Moléculaire Trempee en Liaisons Fortes avec l'approximation au second moment de la densité d'états (SMA), permet de décrire le mouvement (les trajectoires) au cours du temps des atomes i en interaction à partir de positions hors-équilibre \vec{r}_i , soumis à des forces de rappels \vec{F}_i vers leurs position d'équilibre par intégration des équations du mouvement:

$$\vec{F}_i = m_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} = m_i \frac{d^2\vec{r}_i}{dt^2} \quad (3.1)$$

\vec{F}_i est la force agissant à l'instant t sur l'atome i de masse m_i

\vec{v}_i est la vitesse de l'atome i au même instant

\vec{r}_i est la position i à l'instant t , qui est obtenue à chaque instant par l'algorithme de Verlet [32]

Les coordonnées ($\alpha_i = x_i, y_i, z_i$) d'un atome i à un instant s'écrivent:

$$\alpha_i(t + dt) = 2\alpha_i(t) - \alpha_i(t - dt) + \frac{F_i^\alpha}{m} dt^2 + \epsilon(dt^4).$$

La procédure de trempe consiste à "refroidir" le système en annulant la composante de la vitesse v_i^α d'un atome i dès que: $F_i^\alpha v_i^\alpha < 0$, afin de le forcer à converger vers la position d'équilibre à température nulle. Cette procédure conduit donc à la minimisation de l'énergie potentielle à 0K[33]. La force s'exerçant sur chaque atome

i, due à ses interactions avec les autres atomes, dérive de l'énergie potentielle du système de N atomes:

$$F_i = -\frac{dE_{tot}}{dr_i} \quad \text{avec} \quad E_{tot} = \sum_i E_i$$

ou l'énergie par site E_i est définie comme la somme d'un terme attractif de bande et d'un terme répulsif, comme vu au chapitre 1.

Pour rappel, l'énergie d'un site s'écrit:

$$E_i = -\sqrt{\sum_{j, r_{ij} < r_c} \xi_{IJ}^2 \exp(-2q_{IJ}(\frac{r_{ij}}{r_0^{IJ}} - 1))} + \sum_{j, r_{ij} < r_c} A_{IJ} \exp((-p_{IJ}(\frac{r_{ij}}{r_0^{IJ}} - 1))) \quad (3.2)$$

où

I,J: précise la nature chimique des atomes sur les sites (i,j) $I, J \in \{\text{Co}, \text{Pt}\}$.

ξ_{IJ} (Intégrale de saut effectives) et q_{IJ} : paramètres de terme de bande.

A_{IJ} et p_{IJ} paramètres du terme répulsif.

r_{II}^0 correspond à la distance d'équilibre entre premiers voisins dans le métal pur I.

$$r_{IJ}^0 = \frac{r_{II}^0 + r_{JJ}^0}{2}.$$

r_{ij} est la distance entre les sites i et j.

r_c est le rayon de coupure des interactions que l'on prend égal à la distance des seconds voisins. Audelà de cette distance, les interactions s'écrivent sous forme d'un polynôme du cinquième degré s'annulant de façon continue et dérivable à la distance des troisièmes voisins, ceci pour éviter les effets liés à une discontinuité de potentiel.

3.3.1 Paramétrage du potentiel SMA

Le potentiel SMA s'écrit en fonction de différents types de paramètres correspondant aux interactions Co-Co, Pt-Pt et Co-Pt (interaction mixte) ce qui fait en tout 12 paramètres à déterminer.

Paramètres Co-Co et Pt-Pt: les valeurs des paramètres ($\xi_{II}, A_{II}, p_{II}, q_{II}$) sont ajustés pour reproduire l'énergie de cohésion, le paramètre de maille, le module de compressibilité et l'équation universelle [34] des métaux purs.

L'équation universelle est une relation obtenue empiriquement, même si elle a reçu par la suite quelques justifications dans le cadre de l'approximation des Liaisons Fortes[16].

Elle relie l'énergie du système, judicieusement normalisée, au paramètre de réseau, lui aussi correctement normalisé.

La relation obtenue s'est révélée valable pour une grande classe de matériaux (molécules, métaux purs, alliages métalliques, oxydes, ...). Cette relation est la suivante:

$$E^*(R^*) = -(1 + R^* + 0,05R^{*3})e^{-R^*} \quad (3.3)$$

où

E^* et R^* sont sans dimension et sont reliés respectivement à l'énergie totale, $E(R)$, et à la distance interatomique, R , [35] par:

$$\begin{aligned} E^*(R^*) &= \frac{E(R)}{|E_c|} \\ R^* &= \frac{R-R_0}{\lambda R_0} \end{aligned}$$

Où

λ est une longueur caractéristique sans dimension donnée par $\lambda = (\frac{E_c}{9B\omega})^{1/2}$

B est le module de compressibilité

ω est le volume atomique

E_c est l'énergie de cohésion

R_0 est la distance d'équilibre entre premiers voisins à pression nulle.

Nous définissons également les dérivées premières et secondes de l'expression (2.2):

$$\begin{aligned} \frac{dE^*}{dR^*} &= (R^* - 0,15 R^{*2} + 0,05 R^{*3})e^{-R^*} \\ \frac{d^2E^*}{dR^{*2}} &= (1 - 1,3R^* + 0,3 R^{*2} + 0,05 R^{*3})e^{-R^*} \end{aligned}$$

Ainsi, lorsque la distance R est la distance d'équilibre R_0 (i.e. à pression nulle), on obtien:

$$\begin{aligned} E^*(R^*) &= -1 \\ \left(\frac{dE^*}{dR^*}\right)_{R=R_0} &= 0 \\ \left(\frac{d^2E^*}{dR^{*2}}\right)_{R=R_0} &= 1 \end{aligned}$$

Cet ajustement permet d'obtenir les paramètres du modèle SMA pour les métaux purs Pt et Co, leurs valeurs sont donné dans le tableau (2.1).

Paramètres Co-Pt: Les paramètres croisé ($\xi_{IJ}, A_{IJ}, p_{IJ}, q_{IJ}$ pour $I \neq J$) caractérisent les interactions mixtes Pt-Co. Il y a plusieurs méthodes de les ajuster.

i) Goyhenex *et al.* [22] ont ajusté les paramètres Co-Pt sur l'énergie de dissolution d'une impureté Co dans une matrice (Pt) et de Pt dans (Co) et ont vérifié qu'on se rapproche du paramètre de réseau expérimental, en calculant l'énergie de la configuration L10 en fonction de la distance, le potentiel ainsi obtenu est appelé potentiel

Par.	Pt-Pt	Co-Co
A_{II}	0.242 eV	0,189 eV
ξ_{II}	2,506 eV	1,907 eV
p_{II}	11.14	8.8
q_{II}	3.68	2.96

Table 3.1: Paramètres du potentiel SMA pour les métaux purs Co et Pt ajustés sur les valeurs expérimentales (a , E_{coh} et B) et à l'aide de l'équation universelle[22].

2. L'inconvénient de cette démarche est que les énergies de dissolution peuvent être considérées comme une propriété de l'alliage Co_xPt_{1-x} très dilué, alors que notre but est de modéliser l'alliage equiatomique $L1_0$.

ii) Notre approche consiste à ajuster les paramètres Co-Pt afin de reproduire raisonnablement les propriétés (énergie de formation et distance interatomique) de l'alliage equiatomique $CoPt$ $L1_0$. Notre potentiel est appelé Potentiel 1, et son paramétrage est exposé en 2.5.

Nous définissons ci dessous les énergies de formation et de dissolution nécessaire pour le paramétrage du modèle.

3.4 Energie d'une configuration chimique $\{p_i^\alpha\}$

L'expression de l'énergie de la configuration chimique notée $\{p_i^\alpha\}$ qui représente l'ensemble des facteurs d'occupation de site p_i^α tels que $p_i^\alpha = 1$ si le site i est occupé par un atome de type α ($\alpha=A,B$) et $p_i^\alpha=0$ sinon. En utilisant l'expression du potentiel (2.2) l'énergie de cette configuration s'écrit alors:

$$E(\{p_i^\alpha\}) = \sum_i \sum_{\alpha=A,B} p_i^\alpha \left(- \sqrt{\sum_{j, r_{ij} < r_c} \sum_{b=A,B} p_j^b \xi_{IJ}^2 \exp(-2q_{IJ}(\frac{r_{ij}}{r_0^{IJ}} - 1))} + \sum_{j(r_{ij} < r_c)} \sum_{b=A,B} p_j^b A_{IJ} \exp((-p_{IJ}(\frac{r_{ij}}{r_0^{IJ}} - 1))) \right) \quad (3.4)$$

où r_0^{IJ} est la distance interatomique de référence utilisée pour le calcul des intégrales de saut premiers voisins (nous choisirons ici celle entre premiers voisins dans le solide pur lorsque $I=J$ et la moyenne entre celle de chaque constituant lorsque $I \neq J$). r_c et le rayon de coupure des interactions dont le choix est plus délicat.

Les interactions ne sont pas coupées brutalement, mais sont raccordées à zéro à l'aide d'un polynôme du cinquième degré. Le raccord se fait ici entre la plus grande distance seconds voisins (Pt) et la plus petite distance troisièmes du (Co) de manière à prendre en compte tous les premiers et seconds voisins pour chaque élément dans l'expression de l'énergie par site et pouvoir aussi négliger l'influence des troisièmes voisins de façon continue et dérivable.

3.4.1 Energie de solution

D'un point de vue théorique, l'énergie de solution d'une impureté de A dans une matrice de B est définie comme la différence d'énergie entre un état initial constitué de N_B atomes de B dans un volume de B et de 1 atome de A dans un volume de A, et d'un état final constitué de 1 atome de A dans une solution solide de B comportant N_B-1 atomes de B et de 1 atome de B dans un volume de B [6]. Cette énergie s'exprime en utilisant l'expression de l'énergie par site (2.2) de la façon suivante où les indices 1,2 et 3 représentent respectivement les interactions de type Pt-Pt, Co-Co et Co-Pt:

$$E_{Co}(Pt) = [-\sqrt{(12Gq_3d_{11}+6Gq_3d_{22})+12Gp_3d_{22}+6Gp_3d_{22}}]+6[-\sqrt{(12Gq_1d_{11}+5Gq_1d_{22}+Gq_3d_{22})+12Gp_1d_{22}}] \quad (3.5)$$

avec:

$$Gq_Kd_{IJ} = \xi_K^2 e^{-2q_K(\frac{d_{IJ}}{r_{0K}}-1)}$$

$$Gp_Kd_{IJ} = a_K e^{-p_K(\frac{d_{IJ}}{r_{0K}}-1)}$$

avec: K=1,2,3.

On peut exprimer de la même façon l'énergie de solution d'un atome Pt dans une matrice de (Co).

3.4.2 Energie de formation des phases $L1_0$, A1 et $L1_2$ de l'alliage CoPt

A partir de l'expression de l'énergie d'une configuration (2.4), nous pouvons exprimer en remplaçant les (P_i^α) par leurs valeurs l'énergie de formation de la phase $L1_0$ ordonnée de l'alliage CoPt:

$$E_f(L1_0) = 1/2*[(E^b(Pt)+E^b(Co)+E^r(Pt)+E^r(Co))-(E_{coh}(Co)+E_{coh}(Pt))] \quad (3.6)$$

avec l'énergie d'attraction (terme de bande):

$$E^b(Pt) = [-\sqrt{(4Gq_1d_{11} + 8Gq_3d_{12} + 4Gq_1d_{21} + 2Gq_1d_{22})}]$$

$$E^b(Co) = [-\sqrt{(4Gq_2d_{11} + 8Gq_3d_{12} + 4Gq_2d_{21} + 2Gq_2d_{22})}]$$

l'énergies de répulsion entre les atomes:

$$E^r(Pt)=(4Gp_1d_{11}+8Gp_3d_{12}+4Gp_1d_{21}+2Gp_1d_{22})$$

$$E^r(\text{Co}) = (4Gp_2d_{11} + 8Gp_3d_{12} + 4Gp_2d_{21} + 2Gp_2d_{22})$$

et de la même manière, l'énergie de formation de la phase \mathbf{A}_1 ($L1_0$ désordonnée):

$$E_f(L1_0) = 1/2 * [(E^b(Pt) + E^b(Co) + E^r(Pt) + E^r(Co)) - (E_{coh}(Co) + E_{coh}(Pt))] \quad (3.7)$$

avec l'énergie d'attraction:

$$E^b(Pt) = [-\sqrt{(2Gq_1d_{11} + 2Gq_3d_{11} + 4Gq_1d_{12} + 4Gq_3d_{12} + 2Gq_1d_{21} + 2Gq_3d_{21} + Gq_1d_{22} + Gq_3d_{22})}]$$

$$E^b(Co) = [-\sqrt{(2Gq_2d_{11} + 2Gq_3d_{11} + 4Gq_3d_{12} + 4Gq_2d_{12} + 2Gq_2d_{21} + 2Gq_3d_{21} + Gq_2d_{22} + Gq_3d_{22})}]$$

l'énergies de répulsion entre les atomes:

$$E^r(Pt) = 1/2 * (2Gp_1d_{11} + 2Gp_3d_{11} + 4Gp_1d_{12} + 4Gp_3d_{12} + 2Gp_1d_{21} + 2Gp_3d_{21} + Gp_1d_{21} + Gp_3d_{21})$$

$$E^r(Co) = 1/2 * (2Gp_2d_{11} + 2Gp_3d_{11} + 4Gp_2d_{12} + 4Gp_3d_{12} + 2Gp_2d_{21} + 2Gp_3d_{21} + Gp_2d_{22} + Gp_3d_{22})$$

De la même manière l'énergie de formation de la phase $L1_2$ ordonnée s'obtiennent:

$$E_f(L1_2) = 1/4 * [E^{b1}(Pt) + E^{b2}(Co) + 2 * E^{b3}(Pt) + E^{r1}(Pt) + E^{r2}(Co) + 2 * E^{r3}(Pt)] -$$

$$1/2 * [E_{coh}(Co) + E_{coh}(Pt)] \quad (3.8)$$

Ou:

l'énergie d'attraction (terme de bande):

$$E^{b1}(Pt) = [-\sqrt{(4Gq_3d_{11} + 8Gq_1d_{12} + 4Gq_1d_{21} + 2Gq_1d_{22})}]$$

$$E^{b2}(Co) = [-\sqrt{(4Gq_3d_{11} + 8Gq_3d_{12} + 4Gq_2d_{21} + 2Gq_2d_{22})}]$$

$$E^{b3}(Pt) = [-\sqrt{(4Gq_3d_{12} + 4Gq_1d_{11} + 4Gq_1d_{12} + 4Gq_1d_{21} + 2Gq_1d_{22})}]$$

l'énergies de répulsion entre les atomes:

$$E^{r1}(Pt) = (4Gp_3d_{11} + 8Gp_1d_{12} + 4Gp_1d_{21} + 2Gp_1d_{22})$$

$$E^{r2}(Co) = (4Gp_3d_{11} + 8Gp_3d_{12} + 4Gp_2d_{21} + 2Gp_2d_{22})$$

$$E^{r3}(Pt) = (4Gp_3d_{12} + 4Gp_1d_{11} + 4Gp_1d_{12} + 4Gp_1d_{21} + 2Gp_1d_{22})$$

3.5 Paramétrage du potentiel.1

Nous décrivons dans cette partie la paramétrisation des interactions atomiques croisées que nous avons effectué sur l'alliage CoPt les paramètres (ξ_3 , A_3 , p_3 et q_3 , $I \neq J$) sont déterminés par l'ajustement des énergies de formation des différentes phases du système CoPt ainsi que les distances interatomiques à l'équilibre de ces mêmes phases sur les valeurs expérimentales.

En faisant varier les paramètres (ξ_{IJ} , A_{IJ} , p_{IJ} et q_{IJ}) dans plusieurs intervalles, nous avons calculé le paramètre de réseau en minimisant l'énergie de formation et nous

Par.	Pot. 2	Pot. 1
A_{IJ}	0.245 eV	0.175 eV
ξ_{IJ}	2.386 eV	2.115 eV
p_{IJ}	9.97	9.412
q_{IJ}	3.32	2.812

Table 3.2: Paramètres du potentiel SMA pour l'alliage CoPt ajustés sur les valeurs expérimentales d'énergie de dissolutions Pot.2 [22] et de formation Pot.1 fdes différents phases (L1₀, A1 et L1₂) de l'alliage CoPt.

avons déterminé cette énergie de formation minimum qui a été comparée à l'énergie de formation expérimentale.

Cette procédure est très laborieuse, vu le nombre de paramètres en jeu, mais en utilisant une approche numérique, nous avons pu par interpolation déterminer un jeu de paramètre reproduisant de façon satisfaisante les valeurs expérimentales.

Les paramètres retenus lors de la procédure d'ajustement numérique sont résumés dans le tableau 2.2, ainsi que ceux de Goyhenex *et al.* [22] (Pot.2).

Nous avons illustré sur les figures(2.6, 2.7, 2.8) les résultats de l'ajustement des paramètres croisés, c'est-à-dire, l'évolution de l'énergie de formation en fonction du paramètre de réseau pour les deux potentiels, ceci dans le but de vérifier que nous stabilisons bien les structures L1₀, L1₂ et A1 pour le paramètre de maille a égale au paramètre expérimental, et que d'autre part, notre potentiels équilibrés ¹

Les figures(2.6 et 2.7) montrent que notre potentiel Pot.1 décrit bien l'énergie de formation de L1₀ et A1, par contre le Pot.2 ajuste un peu mieux le paramètre de réseau expérimental.

L'accord est moins bon sur ce qui concerne la structure L1₂ (figure 2.8). Néanmoins cette structure n'est pas l'objet de notre étude.

L'ajustement des énergies (tableau 2.4) sur les valeurs expérimentales n'est pas parfait, mais c'est le meilleur que l'on puisse faire pour satisfaire toutes les conditions requises.

Dans le tableau (2.3) sont rassemblées les valeurs expérimentales des énergies de formation des phases (L1₀, A1 et L1₂), ainsi que les énergies de solutions calculées à l'aide des deux potentiels, et les énergies de solutions d'une impureté de Co dans une matrice (Pt) et Pt dans (Co), sur les quelles ont été ajustés, les paramètres (A_{IJ} , p_{IJ} , q_{IJ} , ξ_{IJ}) des interactions Co-Pt.

¹partie attractive et répulsive d'égale importance

E (eV)	Pot.2	Pot.1	Exp
E_{fL10}	-0.2 eV	-0.147 eV	-0.145 eV
$X_{L10}(\% \text{ of a, c})$	1.002	0.999	
E_{A1}	-0.125 eV	-0.055 eV	-0.10 eV
$X_{A1}(\% \text{ of a})$	1.007	1	
E_{fL12}	-0.47 eV	-0.41 eV	-0.12 eV
$X_{L12}(\% \text{ of a})$	1	1.001	
$E_{sol}(\text{Co in Pt})$	-0.47 eV	-0.33 eV	-0.47 eV
$E_{sol}(\text{Pt in Co})$	-0.64 eV	-0.55 eV	-0.64 eV

Table 3.3: Energies de formation des différentes phases de l'alliage $\text{Co}_x \text{Pt}_{1-x}$ et de solution d'un atome Co dans (Pt) et Pt dans (Co), et les valeurs expérimentales équivalentes[22].

Type Saut d'atome	$E_{col.}(eV)$ sans relax.	E_f-E_i	$E_{col.}(eV)$ avec relax.	E_f-E_i
Co \longrightarrow Co	1.74	0	1.04	0
Co \longrightarrow Pt	1.15	0.245	0.80	0.10
Pt \longrightarrow Co	1.735	0	0.91	0
Pt \longrightarrow Pt	0.58	0.12	0.30	0.15

Table 3.4: Energies de col calculées avec le Potentiel 1

3.6 Calculs de barrières d'énergie (énergie de col)

Les barrières d'énergies à franchir par un système lors de processus comme un saut atomique ou un glissement de dislocation, sont des grandeurs utiles à connaître pour modéliser la cinétique d'un système, et en particulier lorsque l'on veut les simuler par une méthode Monte-Carlo. La détermination de l'énergie de col dans un espace de $3N$ dimensions où N est le nombre d'atomes pouvant relaxer, est un problème difficile. Pour cela nous avons utilisé la méthode de Dynamique Moléculaire trempée en Liaisons Fortes avec l'approximation au second moment de la densité d'états (TB-QMD) qui permet de chercher le chemin de plus grande pente reliant deux minima donnés. Nous avons modifié l'algorithme de manière à choisir un atome et de positionner une lacune premier voisin de cet atome, la méthode utilisée est la suivante:

On fait bouger cet atome vers la lacune et on suit l'évolution de l'énergie totale du système en fonction de la position de l'atome qui saute, avec et sans relaxation (sans relaxation, on prend en considération l'énergie initiale du système). L'étude a été faite sur les quatre types de sauts possibles, figure (2.9):

- atome Co vers lacune sur site Co,
- atome Co vers lacune sur site Pt,
- atome Pt vers lacune sur site Co,
- atome Pt vers lacune sur site Pt.

A chaque pas de cet atome vers la lacune on calcule l'énergie totale du système.

Résultats

Les courbes des figures(2.10 et 2.11) représentent l'énergie totale du système CoPt de structure $L1_0$ calculée avec les potentiels interatomiques SMA Pot.1 et Pot.2[22] en fonction de la position de l'atome qui saute, pour les 4 différents.

L'énergie totale du système augmente en fonction du déplacement de l'atome qui saute, puis devient maximale au milieu du déplacement, ensuite elle diminue lorsque

Type Saut d'atome	$E_{col.}(eV)$ sans relax.	E_f-E_i	$E_{col.}(eV)$ avec relax.	E_f-E_i
Co→Co	2.48	0 eV	1.47	0
Co→Pt	1.539	0.318	0.87	0.27
Pt→Co	2.12	0	0.97	0
Pt→Pt	0.66 eV	0.144	0.33	0.13

Table 3.5: Energies de col calculées avec le potentiel 2

l'atome se rapproche de la position finale (lacune).

On remarque que pour chaque saut la barrière d'énergie est plus importante dans le cas sans relaxation, on peut donc déduire que si on ne prend pas en compte les effets de relaxation on surestime les barrières de migration.

On remarque aussi une légère différence entre l'état initial et l'état final dans le cas atome Co vers lacune Pt ou atome Pt vers lacune Co cette différence est due à la nature des fenêtres² de saut. Les résultats numériques de ces énergies de col sont rassemblés dans les tableaux (2.5 et 2.6).

3.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons élaboré notre modèle énergétique (Potentiel.1) par ajustement aux données expérimentales de l'alliage CoPt. Nous avons aussi présenté le potentiel de Goyhenex *et al*[22], (Potentiel.2).

Nous avons appliqué ces potentiels pour le calcul des barrières énergétiques; nécessaires pour une étude Monte-Carlo ultérieure dans les chapitre 3 et 4, ces potentiels seront utilisés pour l'étude Monte-Carlo (MC-SMA) et en Dynamique Moléculaire (MD-SMA).

²dans le cas d'un saut Co vers Co lacune, l'atome traverse une fenêtre qui comporte 4 atomes de même type Pt dans le cas d'un saut Co vers Pt lacune, l'atome traverse une fenêtre qui comporte 2 atomes de Pt et 2 atomes de Co

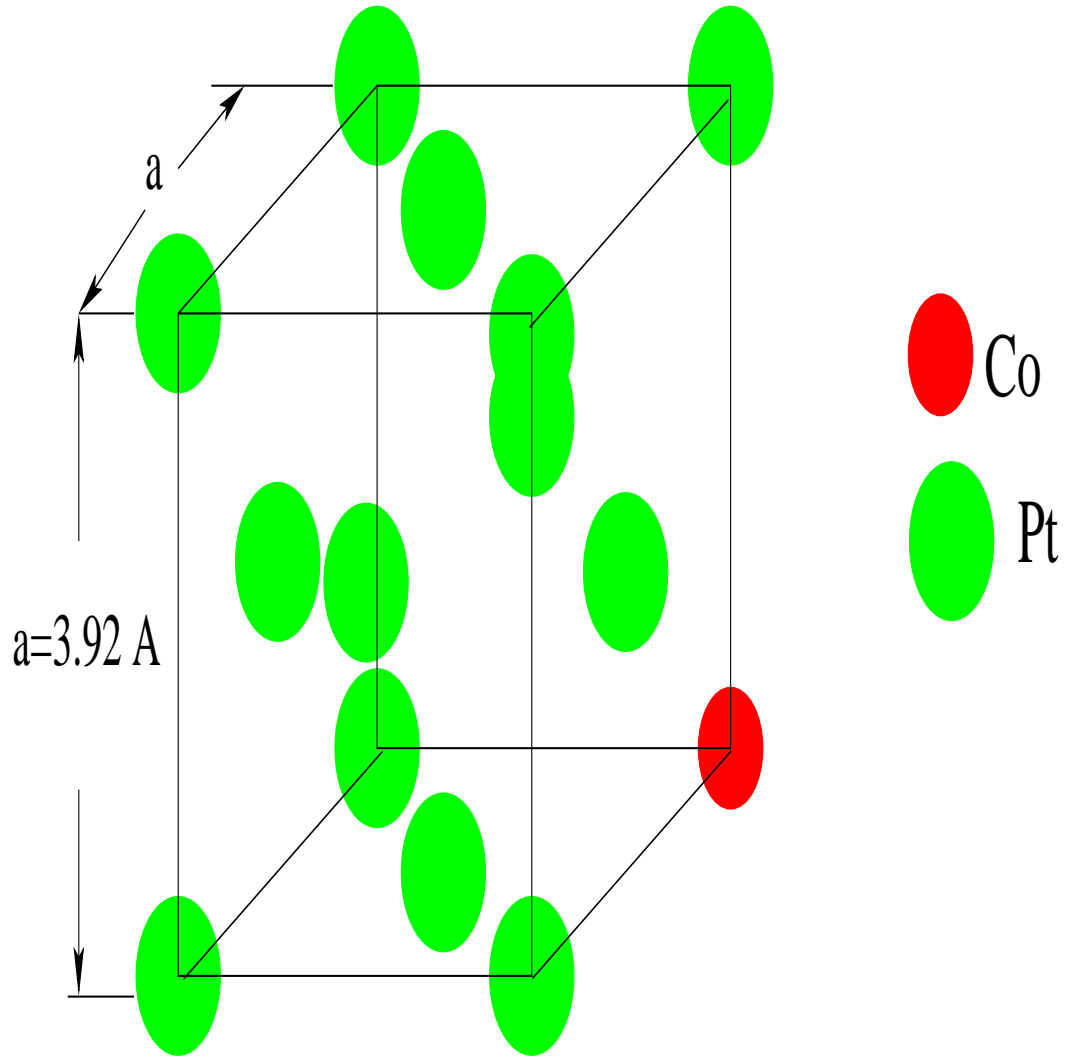


Figure 3.4: Maille représentative d'une impureté de Co dans une matrice de (Pt)

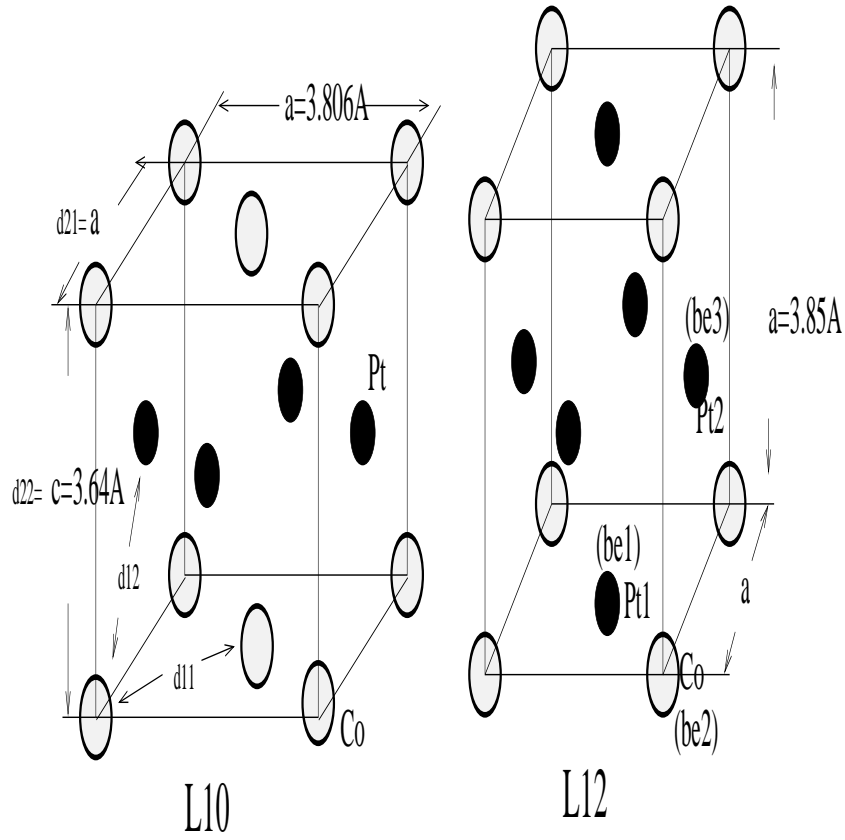


Figure 3.5: Mailles représentatives des alliages ordonnés en phase L1₀ et L1₂

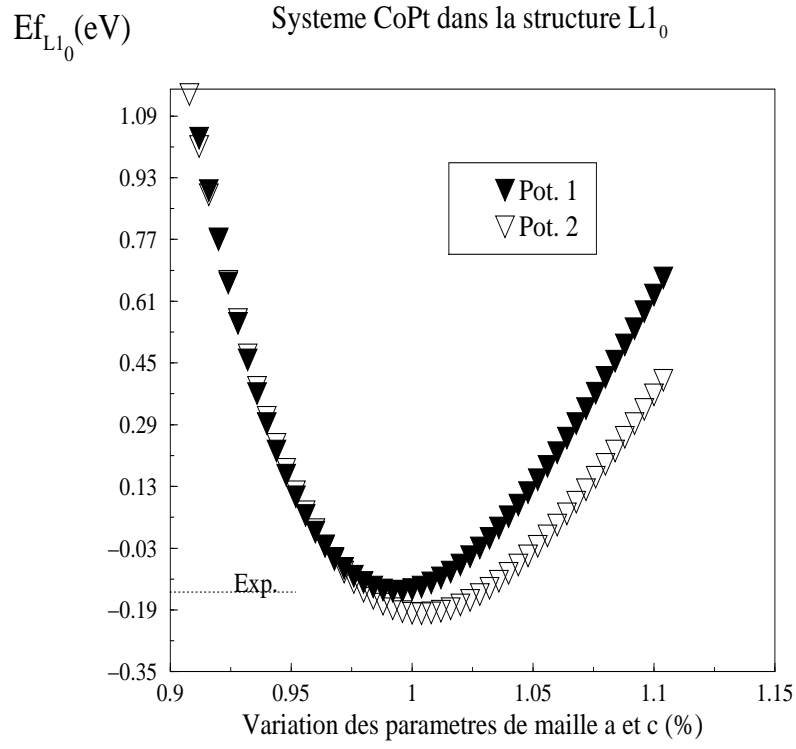


Figure 3.6: Variation de l'énergie de formation de la phase $L1_0$ en fonction des paramètres (a et c) de réseau

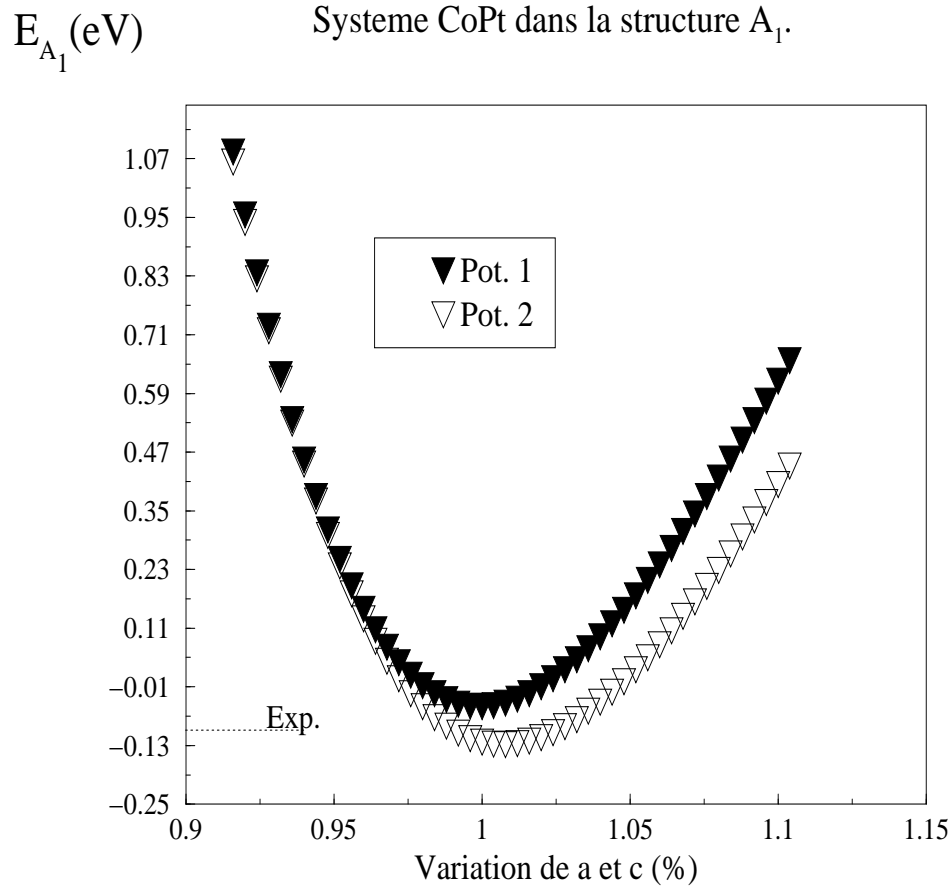


Figure 3.7: Variation de l'énergie de formation de la phase A1 en fonction de paramètre (a) de réseau

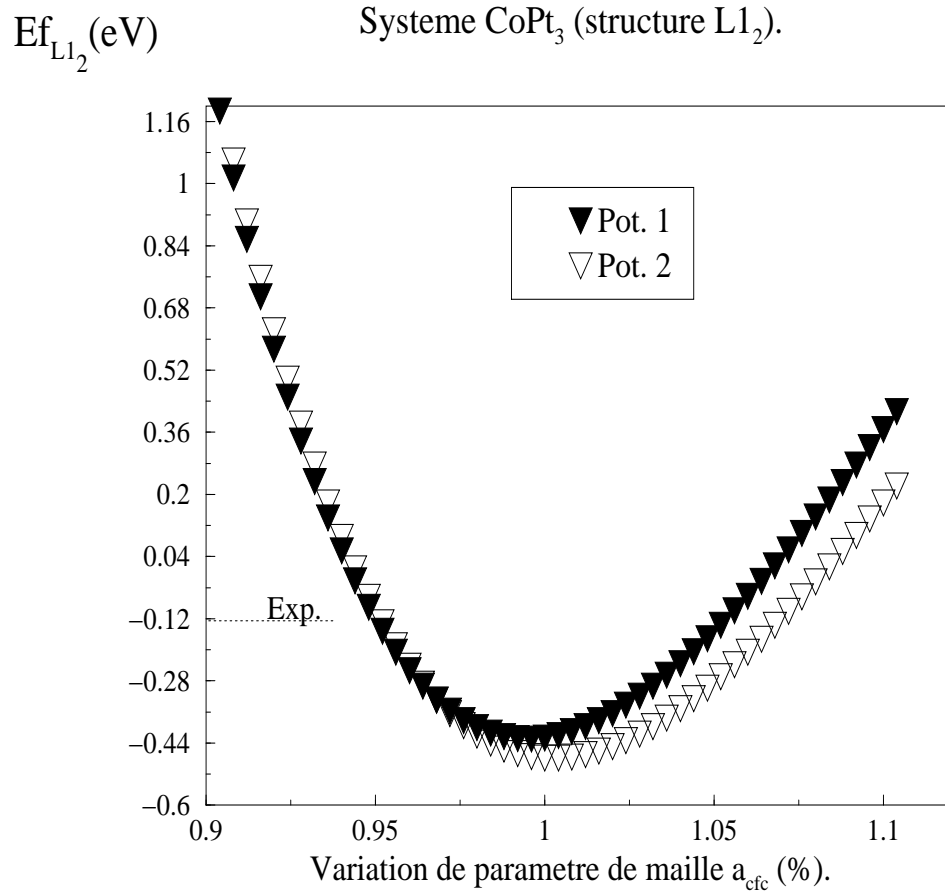


Figure 3.8: Energie de formation de la phase L1₂ de l'alliage CoPt en fonction du paramètre a de réseau avec les deux potentiel Pot. 1 et Pot.2

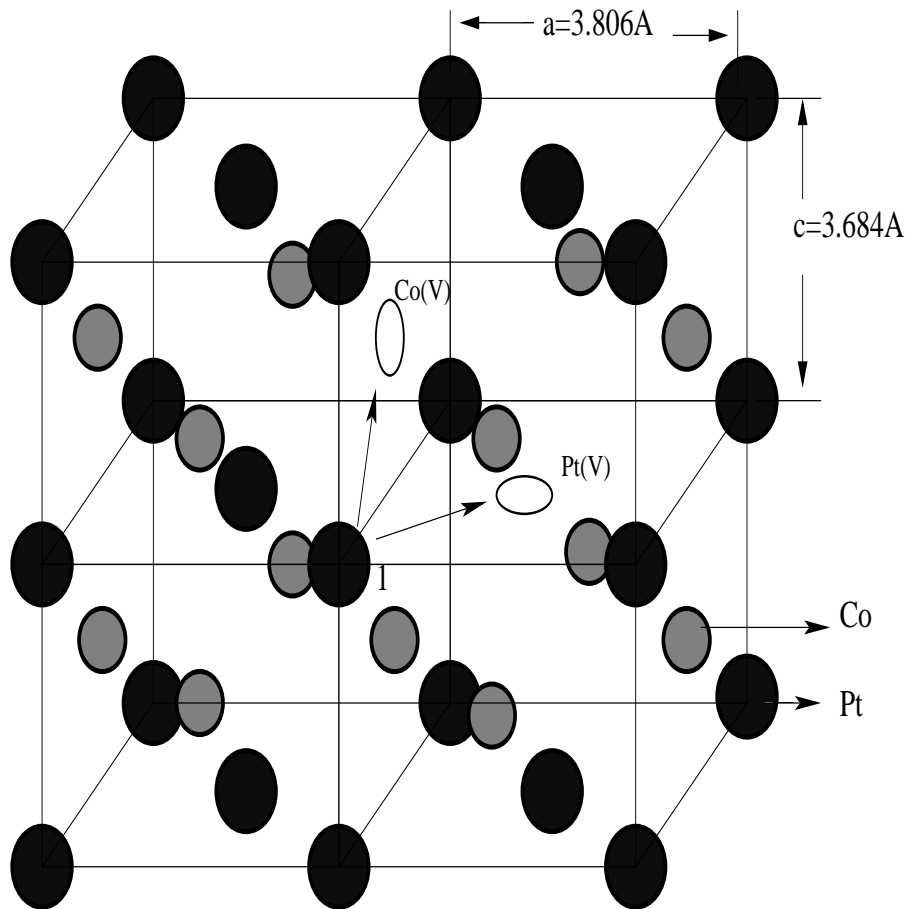


Figure 3.9: Mouvement d'un atome dans l'alliage CoPt de structure L1₀ dans le plan et hors du plan

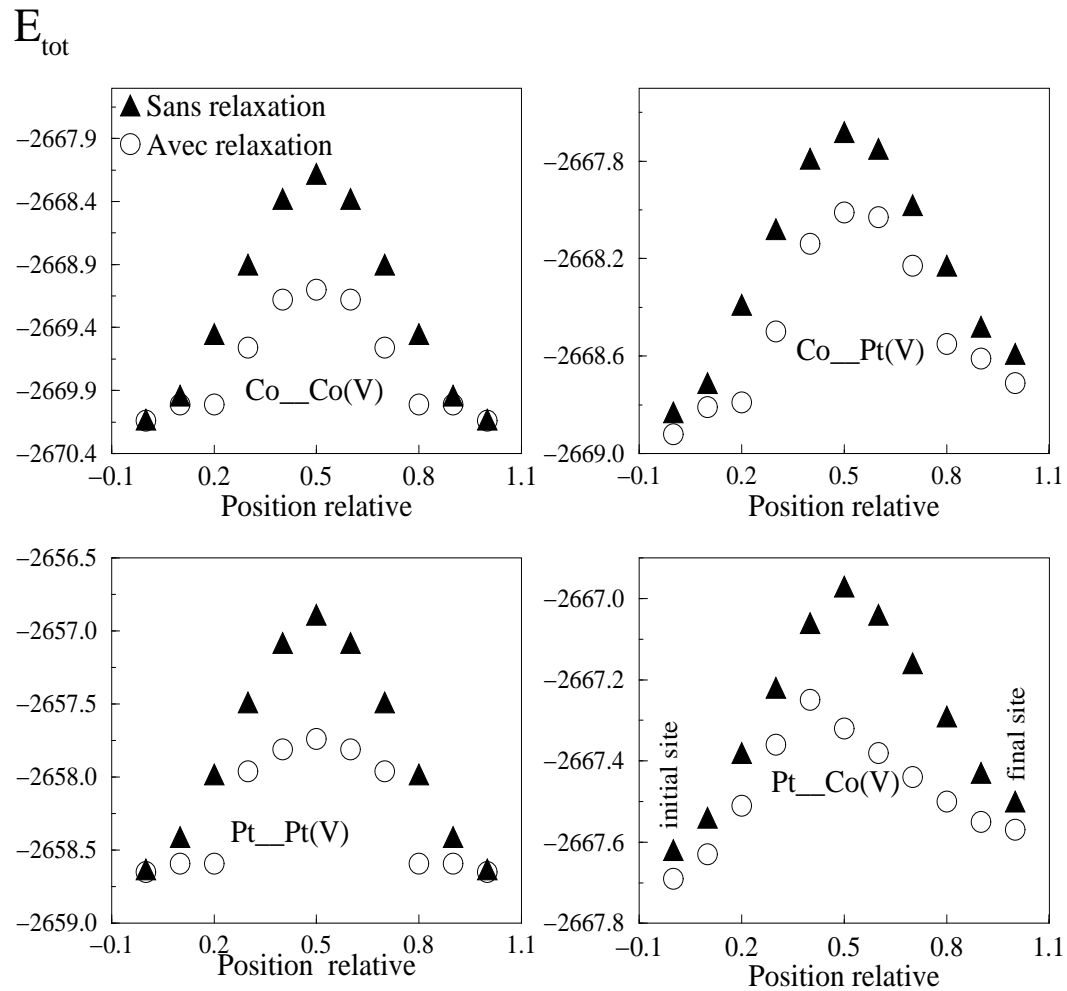


Figure 3.10: L'énergie totale (eV) du système en fonction de la position de l'atome qui saute vers la lacune (V), avec le Potentiel 2.

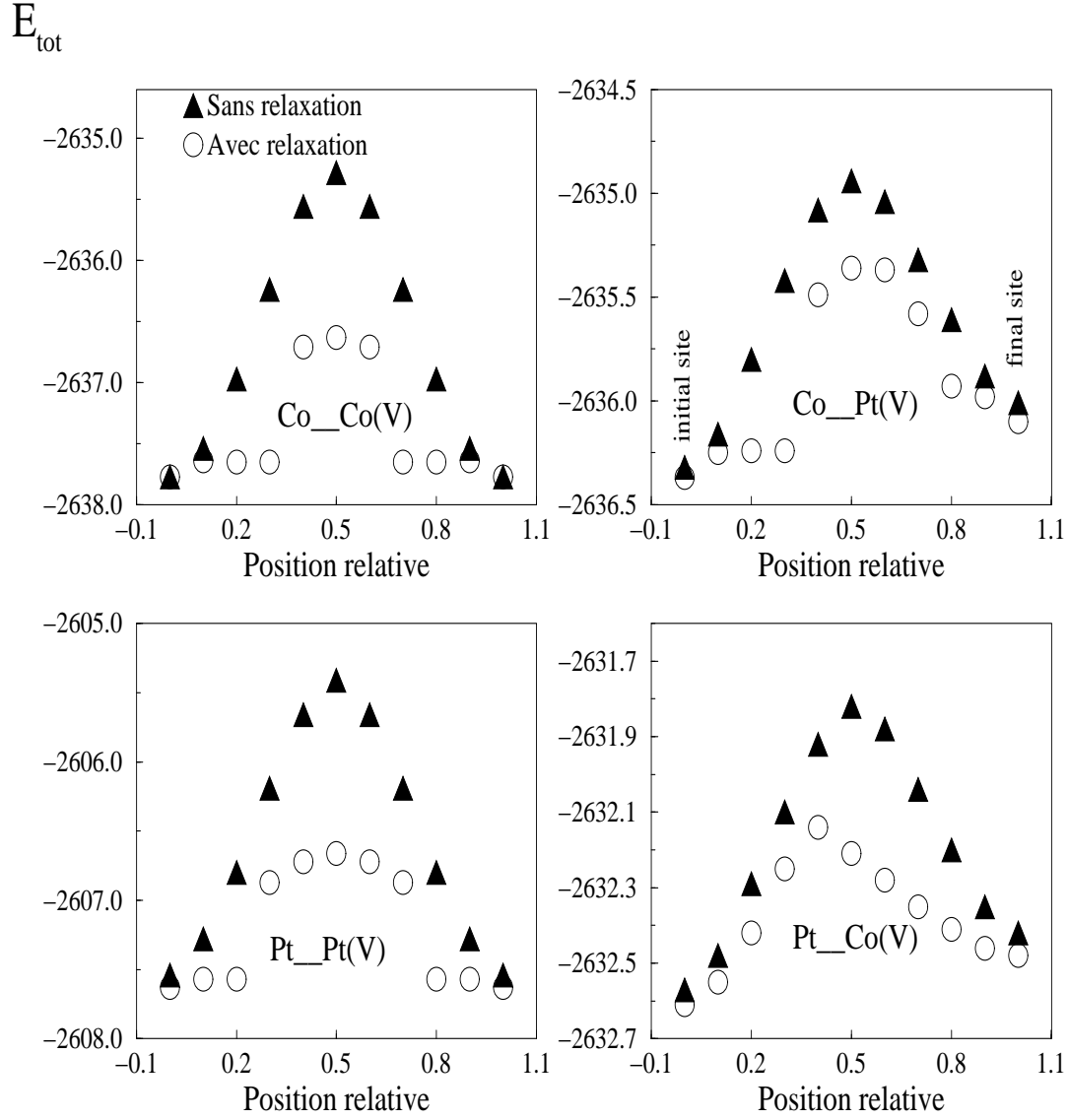


Figure 3.11: L'énergie totale (eV) du système en fonction de la position de l'atome qui saute vers la lacune (V), avec le Potentiel. 1.

4 Transition Ordre-Désordre dans l'alliage CoPt

4.1 Introduction:

De manière générale, la simulation permet d'étudier un système donné dont on connaît les interactions complexes, de mesurer les effets de certains changements dans les interactions sur le comportement du système et d'expérimenter de nouvelles situations.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la transition ordre-désordre de la phase équiaatomique $L1_0$ de l'alliage CoPt. Pour cela on a repris le modèle Monte-Carlo utilisé auparavant avec un Hamiltonien de type Ising par Yaldram [36, 9] dans la phase B2, E. Kentzinger en collaboration avec l'équipe de M. Benakki (LPCQ) [37, 38] dans les phases B2 et DO3, et repris par Oramus *et al.* [39], Kerrache *et al.* [10, 40] dans les structures ordonnées sur les réseaux cubiques à faces centrées et M. Hamidi dans les alliages binaires de structure hexagonale compacte [11], que nous modifions en introduisant les potentiels interatomiques calculés par l'approche plus réaliste basée sur les Liaisons Fortes avec une approximation au second moment de la densité d'états que nous avons décrite au chapitre précédent (Pot.1 et Pot.2[?]). Nous commençons dans une première partie à présenter les différents algorithmes utilisés dans les simulations. Nous décrivons ensuite notre modèle théorique (MC-SMA) et nous présenterons les différents résultats obtenus dans l'alliage CoPt de structure $L1_0$.

4.2 Simulation Monte-Carlo

L'étude d'un système comportant un très grand nombre de degrés de liberté se fait généralement en considérant un petit nombre d'atomes plongés dans un environnement moyen. Ainsi, les calculs des cinétiques de réaction en physique reposent sur l'approximation que chaque atome est entouré d'un nombre moyen de chacun des éléments entrant dans la solution. L'utilisation de la méthode Monte Carlo dans la simulation des transformations de phase a été suggérée par Murray[41] et utilisée pour la première fois par Fosdick[42, 43], ces simulations ont débuté par des mécanismes d'échange direct entre les atomes. Flin et Mc Manus[44] furent les précurseur dans l'utilisation du mécanisme lacunaire dans les simulations des cinétiques de transformation ordre-désordre dans des structures cubiques.

Dans notre étude, il s'agit de modéliser la diffusion atomique dans l'alliage CoPt ou les cinétiques sont décrites par un mécanisme lacunaire faisant intervenir des sauts d'atomes vers les lacunes [45, 46, 47, 48, 49, 50], ce mécanisme étant reconnu comme le mécanisme de base de la mobilité atomique dans les alliages binaires.

La probabilité d'effectuer le saut d'un atome donné d'un site initial i vers un site final f dépend de l'écart énergétique $E_f - E_i$:

$$W(i \rightarrow f) \propto \exp\left(\frac{E_i - E_f}{k_B T}\right) \quad (4.1)$$

Les différents algorithmes diffèrent dans la manière de considérer la variations d'énergie $E_f - E_i$ lors du saut de l'atome.

4.2.1 Algorithmes utilisés dans les simulations

4.2.1.1 Algorithme de Metropolis

Cet algorithme a été l'un des premiers utilisés dans les simulations Monte-Carlo en physique de la matière condensée par Metropolis, en 1953 [21]. Il est bien adapté au mécanisme d'échange direct dans la diffusion atomique bien qu'il soit utilisable dans le cas du mécanisme lacunaire et à des températures relativement élevées.

Les principales étapes de l'algorithme avec un mécanisme d'échange sont:

- Une lacune est choisie au hasard dans la boîte de simulation et un atome proche voisins dans lequel sautera la lacune.

- On calcule la variation d'énergie ΔE associée au saut de l'atome dans la lacune. La probabilité de saut dans cet algorithme est donnée par la relation:

$$P(\Delta E) = 1 \text{ si } \Delta E < 0$$

$$P(\Delta E) = \exp\left(\frac{-\Delta E}{K_B T}\right) \text{ si } \Delta E > 0$$

• On procède au tirage d'un nombre aléatoire R uniformément distribué entre 0 et 1. Si $R \geq P$, le saut a lieu, sinon le saut n'a pas lieu. Dans chacune de ces deux possibilités, la configuration d'atomes obtenue est considérée comme une nouvelle configuration. Elle est souvegardée pour le calcul des grandeurs thermodynamiques. Le temps physique peutêtre associé au nombre de macro-pas ("Mcs").

L'algorithme de Metropolis permet tous les sauts d'atomes d'un état initial vers un état final d'énergie inférieure ($\Delta E \leq 0$), même si entre les deux états existe une barrière énergétique. Pour $\Delta E \geq 0$, l'évolution de système se fait avec une probabilité inférieure à 1. Cet algorithme trouve sa pleine efficacité à haute température.

4.2.1.2 Algorithme de Glauber

L'algorithme de Glauber [51] suit les même étapes que l'algorithme de Metropolis, mais le mode de calcul de la probabilité de saut les différencie. Dans cet algorithme la probabilité est donnée par la relation:

$$P(\Delta E) = \frac{\exp\left(\frac{-\Delta E}{K_B T}\right)}{1 + \exp\left(\frac{-\Delta E}{K_B T}\right)} \quad (4.2)$$

La probabilité d'effectuer des sauts pour $\Delta E \leq 0$ dans cet algorithme est toujours inférieur à 1, ce qui n'est pas le cas pour l'algorithme de Metropolis[21].

Pour $\Delta E = 0$, ou pour des températures élevées, le saut qui était toujours accepté par l'algorithme de Metropolis, cette fois ci a autant de chance d'avoir lieu.

On peut montrer que dans le cas de l'algorithme de Glauber ou pour l'algorithme de Metropolis, le système atteint un équilibre thermodynamique après un grand nombre d'essais de sauts.

4.2.1.3 Algorithme à temps de résidence

Le mode de calcul de la probabilité de transition est le même que celui utilisé dans les algorithmes de Metropolis [21, 52] et de Glauber [51]. La différence réside dans le mode du choix de l'atome qui fait le saut. Au lieu de choisir aléatoirement l'atome qui sautera vers la lacune, on calcule le nombre n d'atomes premiers voisins avec les probabilités correspondantes à chaque saut W_1, W_2, \dots (de type Metropolis ou Glauber).

- On construit un segments de longueur $L = \sum_{i=1}^n n W_i$ comprenant n segments de longueur W_i chacun.
- On tire au hasard un nombre aléatoire R entre 0 et 1.
- On choisit le saut vers le j^{eme} atome si le produit $R \cdot L$ tombe dans le j^{eme} intervalle de L en enfin,

- on calcule le temps associé au saut $\tau = \frac{1}{L}$.

Dans cet algorithme, un saut a eu lieu pendant chaque cycle Monte-Carlo. Concernant le temps total, on peut soit ajouter à chaque pas le temps calculé (τ), soit ajouter le temps $t = \tau \ln(R')$ où est un nombre tiré au hasard; pour un système suffisamment grand les deux méthodes sont équivalents [53, 54, 55].

4.3 Simulation Monte-Carlo dans l'alliage CoPt

4.3.1 Description du modèle (MC-SMA)

Le modèle est basé sur un mécanisme d'échange entre la lacune et ses proches voisins. L'étude a été faite sur un réseau rigide de $32 \times 32 \times 32$ atomes et une lacune choisie au hasard dans le cristal, en utilisant les conditions aux limites périodiques dans toutes les directions.

Procédure utilisée

Une lacune choisie au hasard dans le cristal, puis l'un de ses sites plus proches voisins est choisi au hasard. Si ce site est occupé par une autre lacune, on choisit un autre voisin. S'il est occupé par un atome, on calcule la variation d'énergie ΔE de l'amas, associée au saut de cet atome de sa position initiale vers sa position finale.

La probabilité de saut de l'atome dans la lacune est donnée par la probabilité de Glauber [51]:

$$P(\Delta E) = \frac{\exp(-\Delta E/k_B T)}{1 + \exp(-\Delta E/k_B T)} \exp(\epsilon_i/k_B T), \quad i \in \{Co, Pt\} \quad (4.3)$$

avec ϵ_i : énergie de col correspond au saut, que nous avons négligé dans cette étude.

La variation d'énergie est calculée en sommant sur toutes les énergies des atomes autour de la lacune et de l'atome qui saute avec un rayon égal à la distance entre second voisins, en faisant attention de ne pas compter deux fois les atomes de l'intersection de l'amas autour de la lacune et de l'amas autour de l'atome voisin choisi.

La structure $L1_0$ de l'alliage CoPt choisie dans nos simulation est une structure cfc avec un paramètre de maille moyen $a_{cfc} = 3.77 \text{ \AA}$. On a pas tenu compte de la tétragonalité de la structure $L1_0$ de l'alliage CoPt à cause du problème lié à la variation des paramètres de maille (a et c) en fonction de la température figure (2.3, b)[24]. La transition ordre-désordre dans la structure $L1_0$ de l'alliage CoPt s'accompagne d'une transition structurale où changement de symétrie cristalline de tétragonale à faces centrés (tfc) à cubique à faces centrées (cfc) à la même température.

Ce paramètre de maille moyen a_{cfc} a été déduit des courbes de l'évolution des énergies des deux configurations des phases $L1_0$ et A1 en fonction de leurs paramètre de maille

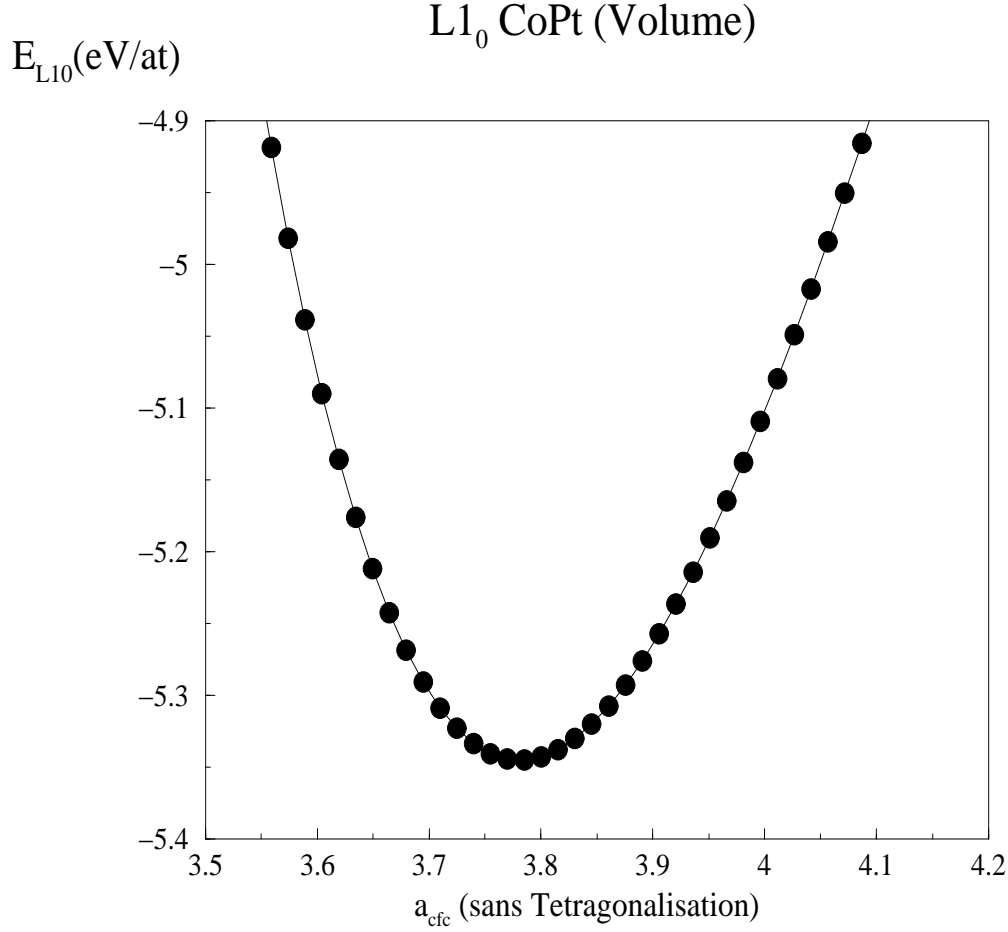


Figure 4.1: L'évolution de l'énergie de configuration de la phase $L1_0$ ordonné de l'alliage CoPt en volume en fonction du paramètre de maille moyen a_{cfc} sans tetragonalisation.

a_{cfc} (pris sans tetragonalisation). Les fig.(3.1, 3.2) montrent que l'énergie de formation des deux configurations $L1_0$ et $A1$ est minimale à la distance $a_{cfc}=3.77$ Å, prie pour paramètre de maille dans notre modèle.

4.3.2 Choix des paramètres de simulation

La dimension du système choisie est de $32 \times 32 \times 32$ (16384 atome de Co et 16384 atome de Pt), dans une phase équiatomique de structure $L1_0$ sans tétragonalisation, avec un paramètre de maille moyens $a_{cfc} = 3.77$ Å, le nombre de lacunes étant fixé à 1. Les énergie de cols des atomes migrants ont été prises égales à 0. les calculs

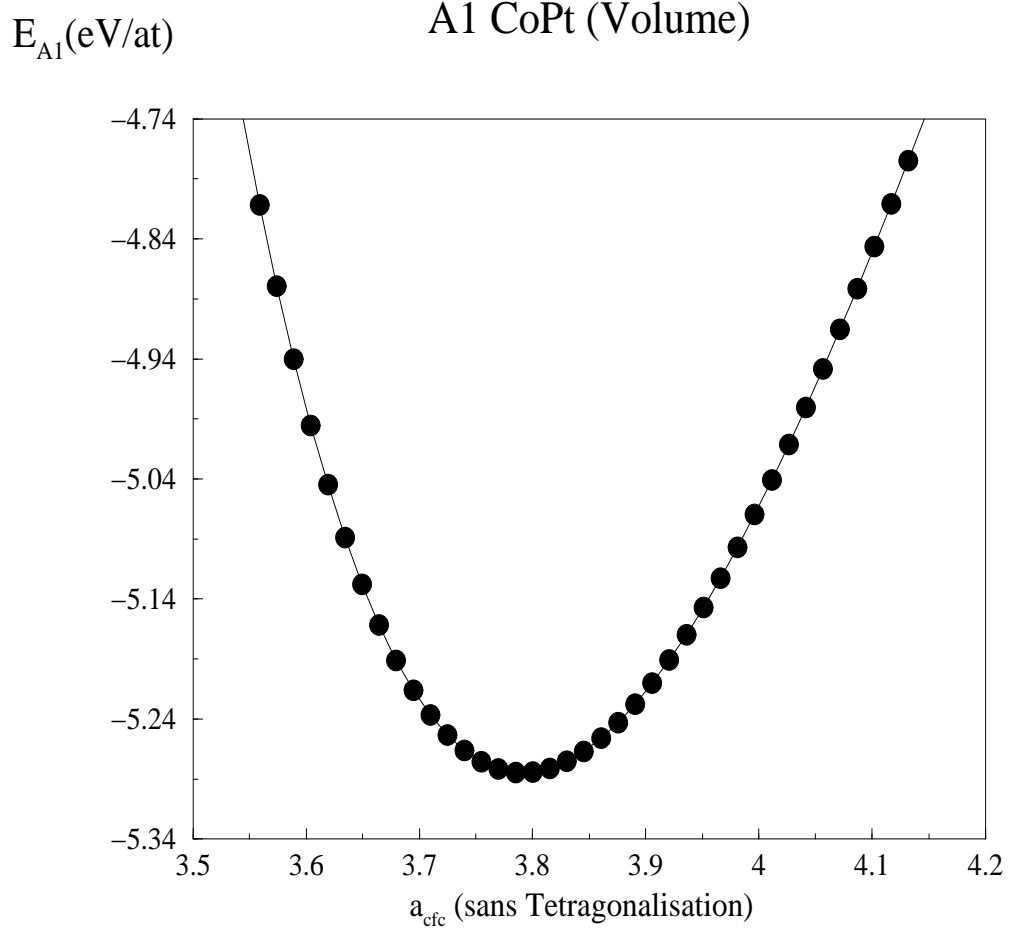


Figure 4.2: L'évolution de l'énergie de configuration de la phase L10 ordonné de l'alliage CoPt en volume en fonction du paramètre de maille moyen a_{cfc} sans tetragonalisation.

ont été fait par les deux séries de paramètres Pot. 1 et Pot.2 [?] décrit au chapitre 2, le potentiel 1 représentant notre travail. L'énergie du saut calculée en tenant compte de l'énergie de tous les atomes voisins avec un rayon de coupure fixé aux deuxièmes voisins autour de la lacune et de l'atome choisie, en comptant les atomes de l'intersection des deux amas d'atomes une fois, avec une portée des interactions jusqu'aux second voisins.

L'état d'ordre de la structure est caractérisée à l'aide d'un paramètre d'ordre à longue distance η_{OLD}^{eq} .

Paramètre OLD:

	Pot. 2	Pot. 1	exp.
Tc	580 K	930 K	1110 K

Table 4.1: Résultats des simulations et expérimentale de la transition ordre-désordre dans la phase équiaatomique CoPt.

$$\eta_{OLD}^{eq.} = 2 \frac{N_A^\alpha - N_A^\beta}{N}$$

avec N nombre total d'atomes et N_A^α et N_A^β nombre d'atomes A sur les sous réseaux α et β respectivement.

$\eta_{OLD}^{eq.} = 0$ structure désordonnée

$\eta_{OLD}^{eq.} = 1$ structure complètement ordonnée

4.3.3 Résultats des simulations

Nos simulations ont été faites à la stoechiométrie AB. avec une lacune ce qui correspond à une concentration de lacunes $C_v = 3.05175 \times 10^{-5}$, Pour une température donnée, nous suivons l'évolution de η_{OLD} avec le temps Monte Carlo le paramètre à l'équilibre est noté $\eta_{OLD}^{eq.}$, l'étude est faite pour différentes températures, est l'évolution de $\eta_{OLD}^{eq.}$ nous permet de déterminer la température critique pour les potentiels 1 (notre étude) et 2. Le domaine est parcouru avec un pas de 10 K aux basses températures (domaines ordonnés) et un pas de 1 K à l'approche de la température critique.

L'évolution du paramètre d'ordre en fonction de la température figure (3.3) permet de déduire une température critique ordre désordre qui se situe à 930 K avec nos paramètres et 580 K avec les paramètres Pot. 2 [?] Tab.(3.1). La valeur obtenue par notre approche est voisine de T_C expérimentale.

Nous remarquons que η_{OLD} reste élevé de 0K jusqu'au voisinage de T_C puis chute brutalement à zéro pour $T = T_C$, ce qui signifie que l'ordre dans les domaines ordonnés est élevé, ce qui montre que la transition est fortement du premier ordre. Ceci concorde avec les résultats de Dahmani [24].

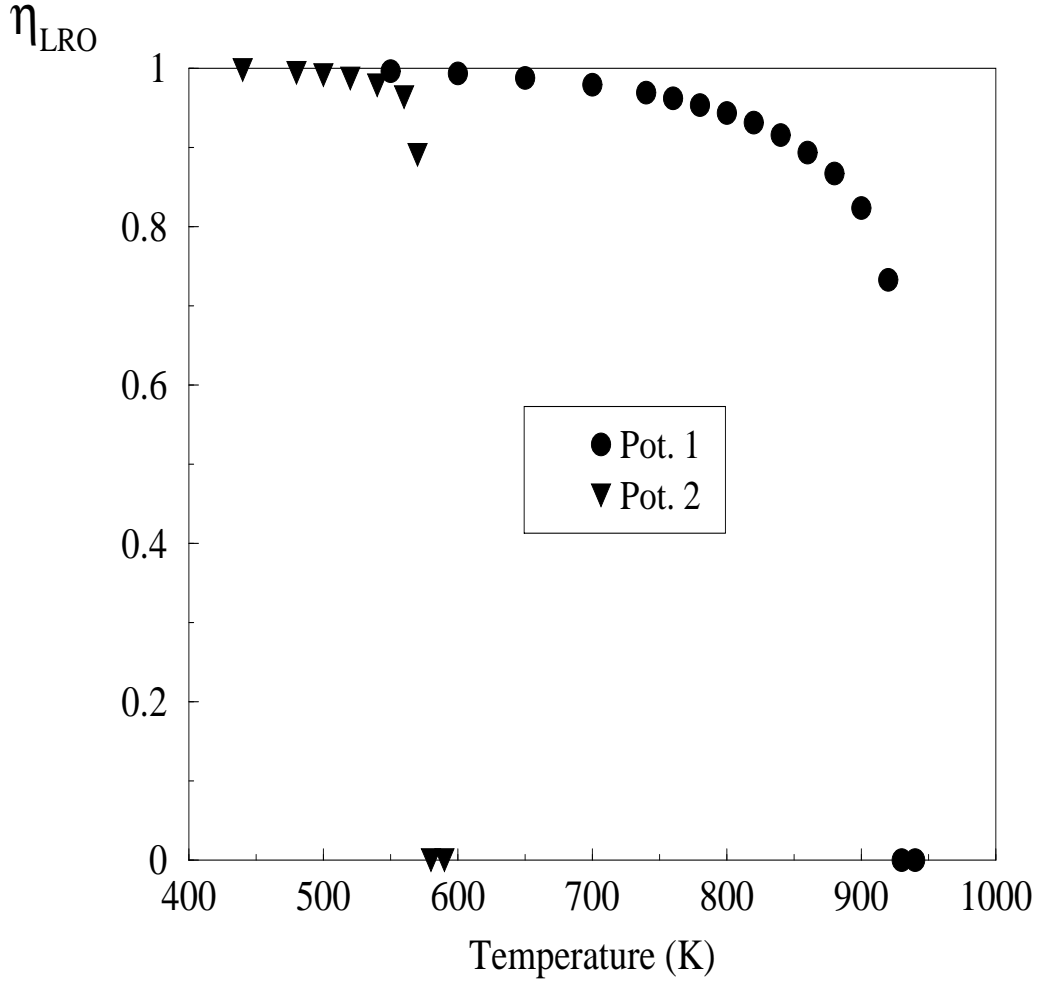


Figure 4.3: L'évolution de paramètre d'ordre a longue distance η en fonction de la température, calculé par MC-SMA.

4.4 Calcul de T_c à partir des énergies de formation des phases $L1_0$ et $A1$ du CoPt

On peut envisager d'utiliser les résultats du modèle SMA (chp.2) tels que l'énergie de la phase ordonnée $L1_0$ et la phase désordonnée $A1$ sur réseau cfc afin de déterminer l'interaction effective de paire V entre premier voisins pour ensuite calculer la température critique correspondant à la mise en ordre de la phase $L1_0$ sur un réseau rigide. Ainsi, si on ne tient compte que des interactions effectives aux premiers voisins, l'énergie de for-

mation de la phase ordonnée $L1_0$ par rapport à la phase désordonnée $A1$ s'exprime[6]:

$$E_{L1_0} - E_{A1} = -V^{cfc} \quad (4.4)$$

Les énergies intervenant dans ces expressions sont obligatoirement déterminées sur réseau rigide. Ce réseau est choisi comme le réseau qui minimise l'énergie de la phase ordonnée. Ainsi, les valeurs concernant les phases ordonnée et désordonnée de l'alliage CoPt sont notées dans le tableau 2.2 (chp.2). De cette étude on déduit que l'interaction effective de paire est égale à $V^{cfc} = -0.07$ eV avec le potentiel (Pot. 2) et -0.048 eV avec (Pot. 1).

On peut comparer ces résultats à ce que donnerait la paramétrisation de V déduite de l'énergie de mélange ΔH_m définie comme la différence entre les énergies de l'état désordonné et celle de deux blocs de métaux purs dans les proportions de l'alliage. C'est ce qui avait été fait dans une étude préliminaire[56] en considérant les interactions aux premiers voisins et l'alliage cfc à l'équiconcentration $c=0,5$. L'énergie de formation de ce mélange qui vaut expérimentalement -0.110 eV/at. à 1350 K [57], s'exprime par:

$$\Delta H_m = -c(1-c)ZV^{cfc} = -3V^{cfc} \quad (4.5)$$

Ce qui conduit à une interaction de paires effective V^{cfc} de 0.037 eV/at. dont le signe positif indique bien une tendance à l'ordre mais qui est nettement plus faible en valeur absolue que les précédentes.

On peut donc en déduire les températures critiques des structures $L1_0$ et $B2$, obtenues en champ moyen pour une alternance de plans purs à partir de la formule:

$$T_c = \frac{-2c(1-c)(Z-4Z')V}{K_B} \quad (4.6)$$

où K_B est la constante de Boltzman et Z' représente le nombre de liaisons interplans. Ceci conduit, dans le cas des structures $L1_0$ et $B2$, aux expressions suivantes:

$$T_c = \begin{cases} \frac{2V}{K_B} & \text{pour la structure cfc} \\ \frac{4V}{K_B} & \text{pour la structure cc} \end{cases} \quad (4.7)$$

Les valeurs de la température critique de la phase équiatomique de l'alliage CoPt, déduite à partir des équations (3.7) sont sur le tableau (3.2).

On remarque que nos paramètres (Pot.2) reproduisent bien la transition ordre-désordre ($L1_0 \rightarrow A1$) dans l'alliage CoPt en utilisant le modèle[6] basé sur les énergies de formation des deux phases ordonnée et désordonnée de l'alliage CoPt.

	$\Delta E_{form.} \text{ (Pot.2)}$	$\Delta E_{form.} \text{ (Pot.1)}$	$\Delta E_{form.} \text{ (exp.)}$	Tc exp
Tc	1740 K	1113 K	997.10 K	1110 K

Table 4.2: Température critique calculée par: Notre approche Pot. 1, Potentiel.2 et les valeurs expérimentales des énergies de formation

4.5 Conclusion

Notre étude MC-TB-SMA, effectuée avec le potentiel.1 (notre travail), nous a permis de calculer la température critique de la transition $L1_0 \rightarrow A1$; température qui est en accord avec l'expérience par rapport au potentiel 2, développé en considérant les propriétés de l'alliage dilué ($\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$).

Nous avons obtenu aussi un bon accord en utilisant une approche basée sur des potentiels de paires déduits des énergies de formations.

5 Etude en surfaces de l'alliage CoPt

5.1 Introduction

Le travail exposé dans ce chapitre concerne les systèmes bidimensionnels ou quasi bidimensionnels, c'est-à-dire les surfaces propres et les interfaces dans le domaine de la monocouche adsorbée.

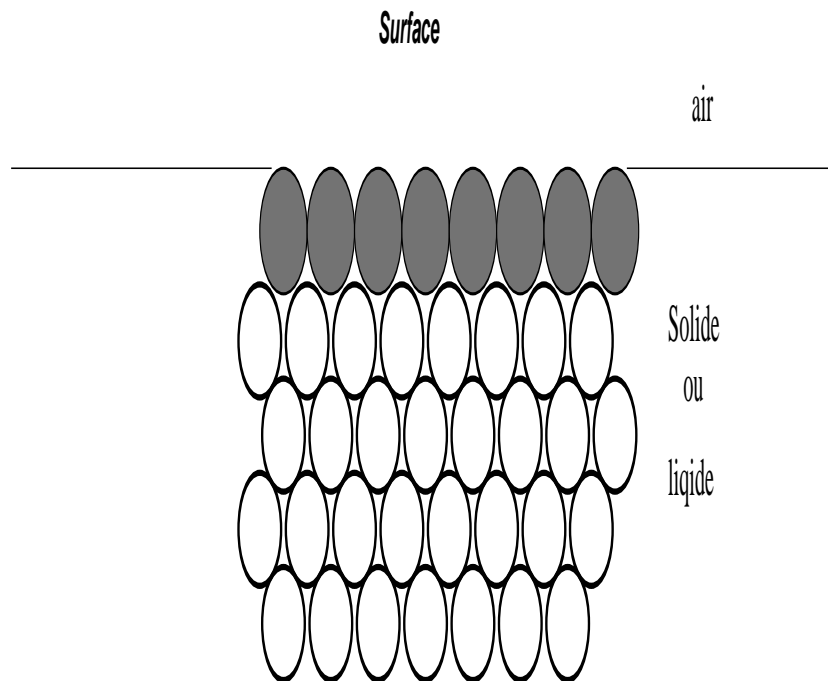


Figure 5.1: Représentation de la surface.

Une large gamme de techniques expérimentales [58] (AES: Auger Electron Spectroscopy [59, 60], LEED: Low Energy Electron Diffraction [61, 62] LEIS: Low Energy Ion Scattering [63, 64], ISS: Ion Scattering Spectrometry, HEIS: High Energy Ion Scattering [65], XPD: X-ray Photoelectron Diffraction [66], STM: Scanning Tunneling Microscopy [67], FIM: Field Ion Spectroscopy [68, 69], XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy [70], et plus récemment la diffraction de rayons X rasants [71]) ont été utilisées pour mettre en évidence et en particulier mesurer la ségrégation superficielle.

On peut également se demander quel est le rôle des surfaces dans les transitions de phases volumiques (ordre-désordre ou démixtion-désordre)?, quel est le rôle de l'orientation cristallographique de la surface?, quelle est l'influence de la température et de la concentration volumique sur les phénomènes?. *À quelle profondeur s'étend la surface?*

Par exemple le dépôt de couches de Co et Pt sur un substrat entraîne toujours un réarrangement de sorte que le Pt soit à la surface. Notre étude ayant pour but en particulier d'expliquer ce type de comportement.

Dans ce chapitre, nous nous limiterons à quelques concepts fondamentaux. Après une description des principaux modes de croissance possibles d'un adsorbat sur un substrat et les propriétés des couches minces d'alliages CoPt, nous exposerons notre étude qui porte essentiellement sur la modélisation par dynamique moléculaire impliquant un très grand nombre d'atomes. Le potentiel atomique dans lequel évoluent les atomes est calculé par la méthode TB-SMA exposée au chapitre 2. Nous étudions ensuite l'évolution de la distance (relaxation) entre le plan de surface (Pt) et de subsurface (Co) de l'alliage CoPt suivant la direction [001], et nous évaluons l'énergie d'adsorption d'un ou plusieurs atomes de Co et Pt déposés sur l'alliage CoPt. En particulier, nous suivons l'évolution de cette énergie d'adsorption en fonction de la dimension de marche déposée sur l'alliage CoPt.

5.2 Propriétés structurales des surfaces et interfaces

Définition

Surface: Frontière physique entre une phase liquide ou solide et une phase gazeuse ou un vide.

Interface: Frontière physique entre deux phases condensées (ex. solide-solide, solide-liquide, liquide-liquide).

Les zones superficielles d'un composant sont directement exposées aux agressions extérieures, et la surface est le siège de phénomènes spécifiques: relaxation de la structure et reconstruction, présence de défauts, adsorption d'atomes étrangers ... Elle peut différer considérablement de la structure du volume fig(4.2). Pour obtenir une surface, on coupe des liaisons interatomiques et les liaisons pendantes peuvent se lier entre elles et conduisent à une reconstruction de surface. On a alors une structure périodique avec une nouvelle périodicité; le dernier plan atomique peut simplement être déplacé par rapport à sa position normale dans le solide, c'est le phénomène de relaxation; Des atomes étrangers peuvent se fixer en surface, en des endroits précis (sites).

Dans le cas d'un alliage, la concentration en surface de l'un des constituants peut être supérieure à celle du volume, c'est le phénomène de ségrégation. Dans un alliage binaire A_xB_{1-x} on dit qu'il y a ségrégation à la surface de l'espèce A si la concentration de A à la surface est supérieure à x. Ce phénomène a des implications

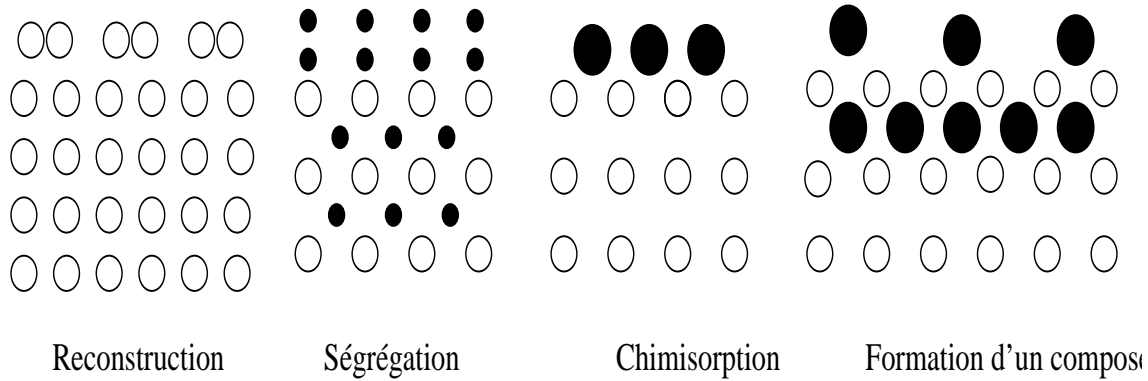


Figure 5.2: Différentes configurations d'atomes au voisinage de la surface d'un cristal.

importantes en métallurgie (corrosion, catalyse ...). La ségrégation de surface est fonction de la cristallographie (orientation de la face), la composition de l'alliage, la température, la présence d'impuretés résiduelles en surface ou en volume. Les théories de la ségrégation ont mis en évidence deux facteurs principaux intervenant dans ce phénomène:

- un effet électronique dû à la présence de liaisons coupées à la surface.
- un effet élastique dû aux différences de rayons atomiques entre les deux constituants.

Relaxation de surface

Un atome de la surface n'a de voisin que dans son propre plan et en dessous. Comparé à un atome du volume, il lui manque une force de maintien suivant la normale. On peut donc prévoir que les plans atomiques superficiels sont déplacés suivant cette direction et il y a une modification de la structure des premières distances interatomiques entre plans. la (fig.4.2) illustre cette situation. Toute fois l'amplitude de ces déplacements, souvent même le sens, sont difficilement prévisibles.

Pour l'étude des reconstructions de surface ou des couches adsorbées qui forment un réseau périodique, on peut utiliser la diffraction d'électrons lents, la microscopie ionique de champ ou la microscopie tunnel.

5.2.1 Modes de croissance

La prédiction théorique du mode de croissance d'un matériaux A (adsorbat) sur un substrat monocristallin S est un objectif délicat au regard du nombre de paramètre intervenant dans les mécanismes de croissance cristalline. Les principaux modes de croissance possibles d'un adsorbat sur un substrat fig(4.4) sont:

-Le mode de Volmer-Weber (VW): l'adsorbat ne mouille pas le substrat; on assiste à la formation d'îlots tridimensionnels dès les premiers stades de la croissances (fig. 4.4a); un exemple type de ce mode est donné par le système Pb/graphite [72].

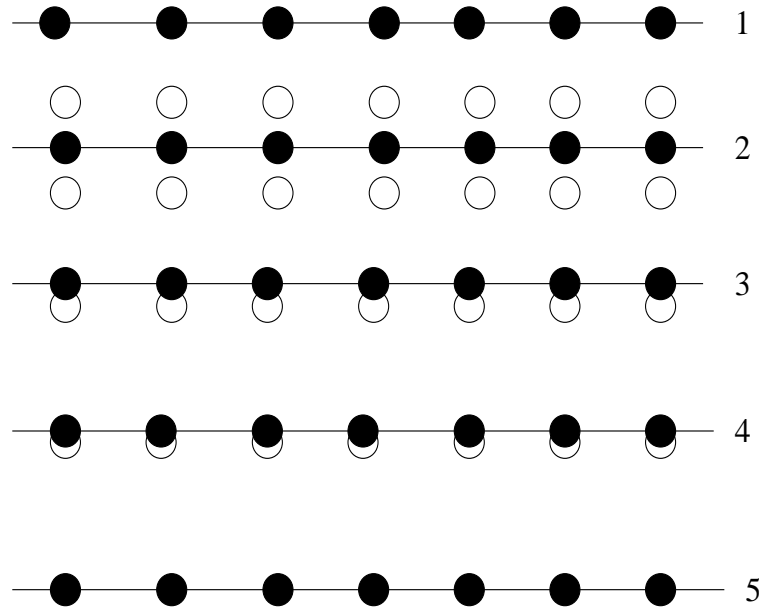


Figure 5.3: Représentation schématique d'une relaxation de la surface: en blanc, les positions des atomes avant relaxation; en noir, les positions après relaxation.

-Le mode Stranski-Krastanov (SK): l'adsorbat mouille le substrat sur une ou plusieurs couches monoatomiques, et au-delà d'un certain recouvrement, la croissance se poursuit sous forme d'îlots (fig.4.4b); exemple Pb/Ge.

-Le mode Frank-Van der Merwe (FVdM) fig(4.4c): la croissance se fait par couches successives, chaque couche étant remplie avant le début de la croissance de la suivante; c'est le cas notamment du système Co/Cu(100)[73, 74].

Pour élaborer ces dépôt il existe plusieurs techniques, on distingue deux grandes catégories:

- (i)- les méthodes physiques telle que la pulvérisation ou l'évaporation,
- (ii)- les méthodes chimiques telle que la CVD (chemical vapor deposition) et le dépôt électrochimique.

5.2.2 Les défauts de surface

Il n'y a pas de raison pour que la plupart des défauts existant dans le volume n'aient pas leurs équivalents à la surface. On retrouve effectivement lacunes, interstitiels, impuretés ainsi que leurs associations, émergences de dislocations Il y a tout lieu de penser que ces défauts jouent un rôle dans les phénomènes d'adsorption, de nucléation, qui sont déterminants dans la croissance par épitaxie.

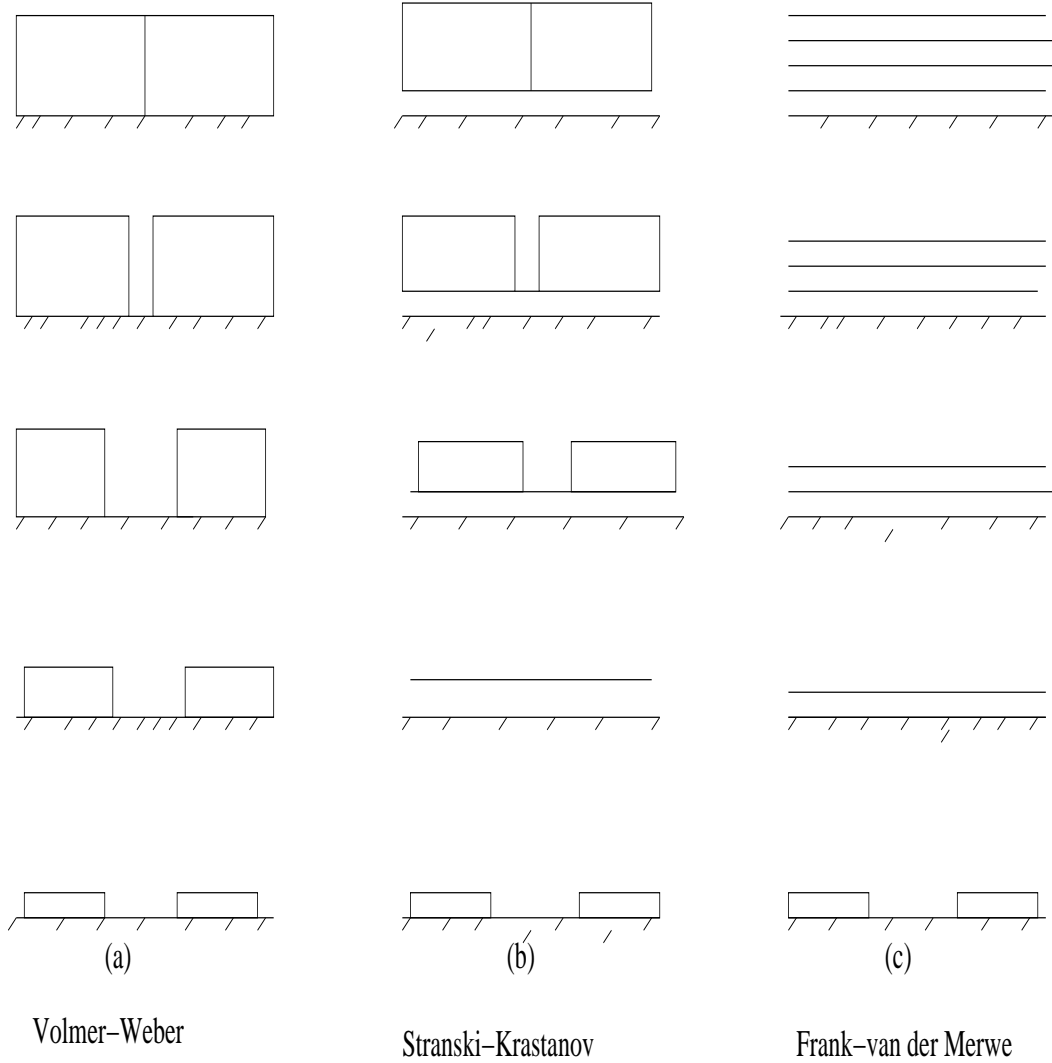


Figure 5.4: les trois principaux modes de croissance

5.3 Propriétés des surfaces de l'alliage CoPt

De nombreuses études effectuées sur les multicouches ont mis en évidence le rôle déterminant des interfaces Co/Pt dans l'obtention de matériaux avec une anisotropie magnétique perpendiculaire [75] . Il n'est pas question ici de faire une bibliographie extensive sur ce vaste sujet. L'article de revue d'Yves Gautier [76] présente un bilan des études de ségrégation dans plusieurs séries d'alliages monocristallins à base de Pt. En résumé, on peut dire qu'après quelques années consacrées aux études sur les

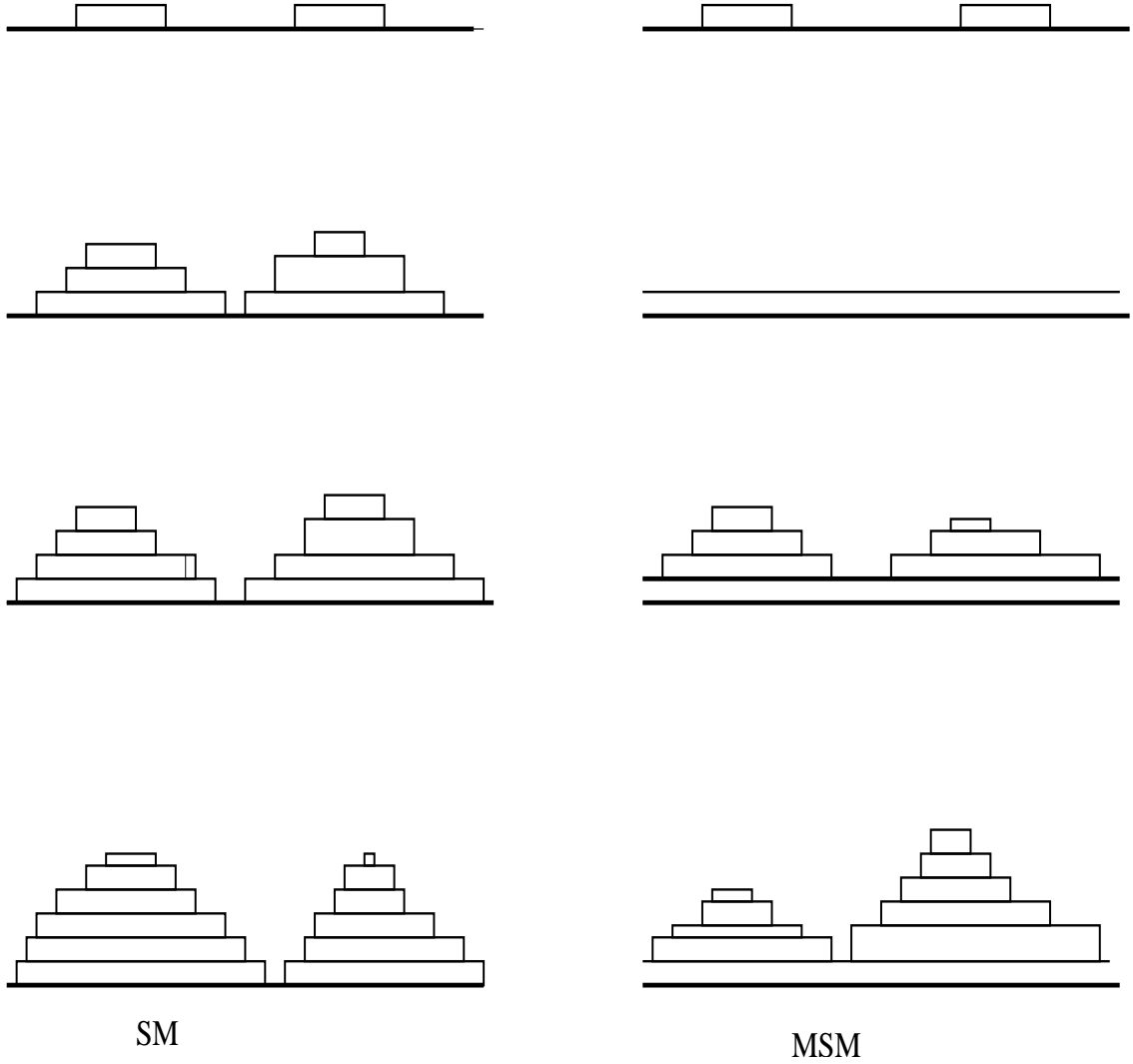


Figure 5.5: croissance en multicouches simultanées (SM), croissance monocouche puis multicouches simultanées (MSM)

multicouches, le rôle très important de l'anisotropie magnétique des interfaces Co-Pt pour le développement d'une anisotropie perpendiculaire et d'un champ coercitif élevé dans ces matériaux en couches minces [75] a été mis en évidence. Les chercheurs se sont alors orientés vers la préparation de la multicouche idéale: alternance d'une monocouche de Co et d'une monocouche de Pt, qui se trouve être la structure de la phase $L1_0$ le long de son axe tétragonal (001).

Les premiers travaux sur les matériaux "artificiels" CoPt sont, ceux de Lairson

et al[77, 78, 79]. Ils ont étudié les multicouches Co/Pt préparées par pulvérisation cathodique à 370°C sur substrat de MgO (001) dans le but d'obtenir la phase L1₀ ordonnée. La même équipe a préparé ultérieurement des alliages CoPt par co-pulvérisation à différentes températures. Ils ont constaté que le paramètre d'ordre augmente avec la température de préparation.

La technique de préparation par épitaxie par jet moléculaire a aussi été utilisée avec succès pour co-déposer des couches minces d'alliage CoPt. Harp et ses collaborateurs[80] ont déposé plusieurs séries d'échantillons de 1000Å d'épaisseur à température variable sur une couche tampon de Pt. Avant de passer à l'étude des dépôts d'atomes de Co et Pt sur l'alliage CoPt nous présentons dans le paragraphe suivant la distance entre le plan de surface (Pt) et de subsurface (Co) après relaxation avec le modèle dynamique moléculaire basé sur la Liaisons Fortes.

5.4 Relaxation de surface dans le CoPt

Pour évaluer l'évolution de la distance entre le plan de surface et de subsurface après relaxation dans l'alliage CoPt (cfc), on a utilisé le modèle de dynamique moléculaire présenté dans le chapitre 2, avec comme potentiel d'interaction le potentiel 1. Les simulations ont été faites sur un alliage equiatomique L1₀ CoPt avec les conditions aux limites périodiques suivant les directions ox et oy et les conditions limites fixes suivant la direction oz .

Cette distance entre le plan de surface et de subsurface est donnée par la moyenne des distances interatomiques suivant la direction [001], entre les atomes de surface (Pt) et subsurface (Co) (Fig. 4.7) s'écrit:

$$z = \frac{\sum_i x_i}{N} \quad (5.1)$$

avec N et le nombre de paires Pt-Co, et x_i , la distance entre Pt-Co suivant la direction [001].

Pour le calcul de cette distance on a pris un réseau de structure (cfc), de 10 atomes dans les directions X et Y avec les conditions aux limites périodiques, et une dimension variable suivant Z avec des conditions aux limites fixes.

Cette distance avant relaxation vaut $z=a/2 = 1.885 \text{ \AA}$, (a paramètre moyen de la phase cfc égal 3.77 \AA). On laisse ensuite le système se relaxer et on calcule à nouveau cette distance dans les cas:

- d'un système avec 10 atomes suivant la direction [001],
- avec un système de 20 atomes dans la direction [001],
- et un système qui comporte 30 atomes dans cette direction.

Ceci dans le but d'étudier l'influence de l'épaisseur sur la relaxation. Les résultats sont donnés dans le tableau (4.1).

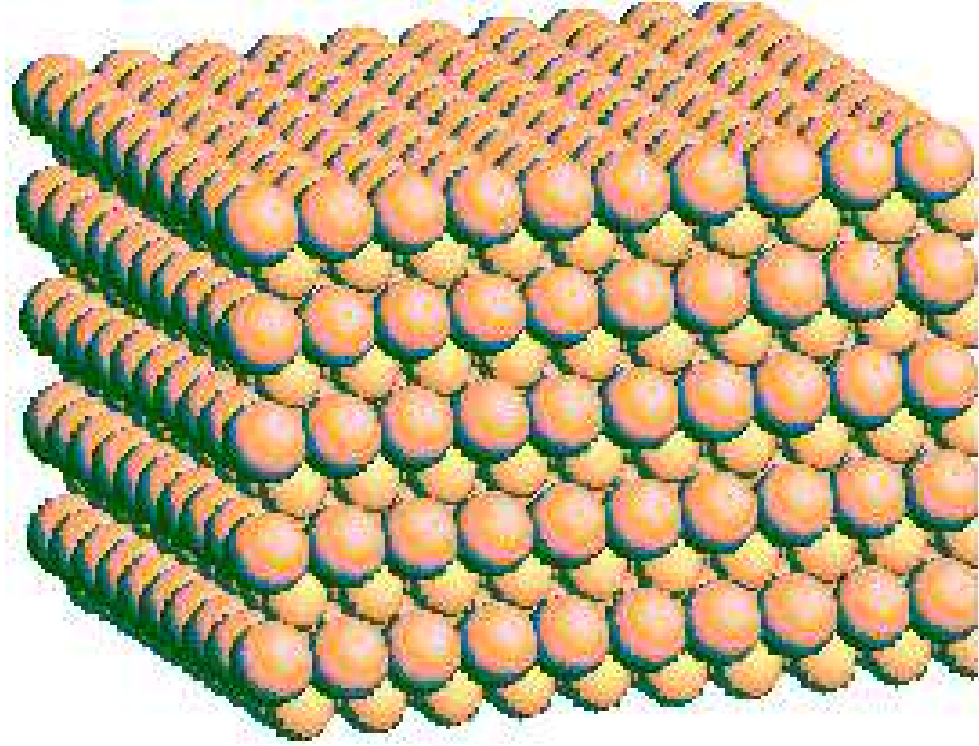


Figure 5.6: Boite de simulation utilisé (avec (Pt) en surface)

Considérons maintenant le cas de la distance entre un atome Pt du plan de surface avec son premier voisin Co de subsurface avant relaxation: $x=a/\sqrt{2}=2.665 \text{ \AA}$. Après relaxation, les valeurs trouvées pour les trois épaisseurs considérées sont données

Table 5.1: Distances entre le plan de surface et de subsurface de l'alliages CoPt; après relaxation. Sans relaxation $z=1.885 \text{ \AA}$

10 atomes	20 atomes	30 atomes
1.7615 \AA	1.7620 \AA	1.7600 \AA

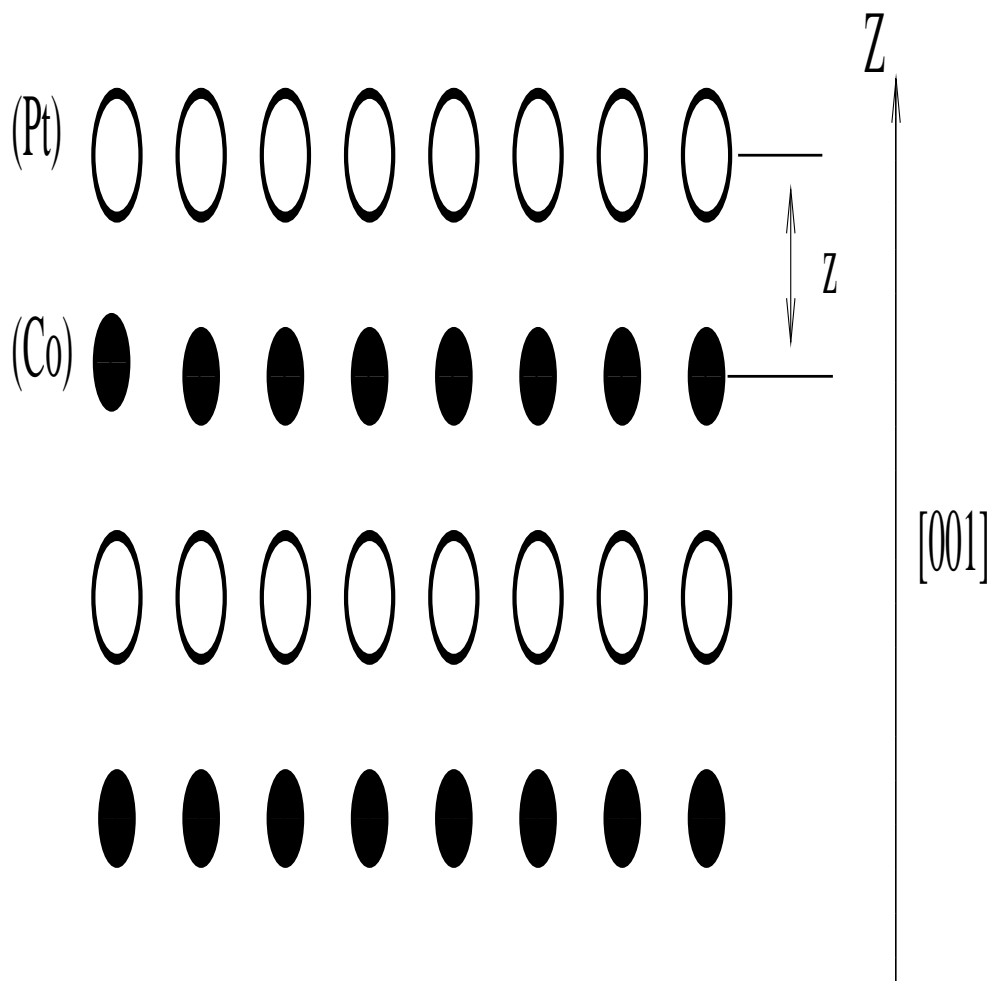


Figure 5.7: distance entre le plan de surface et de subsurface

dans le tableau 4.2.

On remarque que ces distances ne changent pas en fonction de l'épaisseur et que la relaxation induit une contraction de 6.63 % des distances entre les plans de surface et de subsurface.

5.5 Adsorption

L'adsorption est une technique efficace pour obtenir des informations sur la nature de la surface, pour estimer l'aire de surface et le degré d'adsorption, etc ...

Les molécules et les atomes peuvent se fixer sur une surface d'un substrat de deux

Table 5.2: Distances entre un atome Pt du plan de surface avec son premier voisin Co de subsurface, après relaxation. Sans relaxation $x = 2.665 \text{ \AA}$

10 atomes	20 atomes	30 atomes
2.5799 Å	2.5800 Å	2.5800 Å

façons:

- adsorption physique (physisorption): l'interaction entre la molécule ou l'atome (adsorbé) et la surface (substrat) est faible; $-\Delta H \lesssim 100 \text{ kJ/mol}$. La variation d'enthalpie est donc trop faible pour provoquer une rupture de liaison.

- adsorption chimique (chimisorption): les molécules ou les atomes adhèrent à la surface en formant une liaison chimique (nature covalente) et le nombre de coordination avec le substrat est maximum. La distance entre la surface et l'adsorbat est plus courte et on a $-\Delta H \gtrsim 100 \text{ kJ/mol}$.

On peut aussi définir le degré d'adsorption d'une surface couverte d'atomes adsorbés par:

$$\tau = \frac{\text{nb. de sites d'adsorption occupés}}{\text{nb. de sites d'adsorption disponibles}} \quad (5.2)$$

τ est appelé le taux de recouvrement et dépend de la pression du gaz et la variation de τ avec la pression est appelée l'isotherme d'adsorption.

5.5.1 Energie d'adsorption d'un atome Pt ou Co

Pour calculer le gain d'énergie correspondant à l'adsorption d'un atome déposé sur l'alliage CoPt, une étude par simulation Dynamique Moléculaire en tenant compte de la relaxation a été entreprise.

Pour calculer l'énergie d'adsorption, il faut comparer l'énergie totale des deux systèmes représentées sur la (Fig. 4.8) où un atome a été ajouté sur la surface. Cette énergie d'adsorption s'écrit:

$$E_{ads} A^b = E_{tot}(A + b) - E_{tot}(A) - \mu(\text{Co})$$

où:

- b atome déposé sur A

- A Matrice (alliage CoPt)
- $\mu(\text{Co})$ est le potentiel chimique de Co dans sa phase vapeur. On le prend en général comme origine des énergies, égal 0

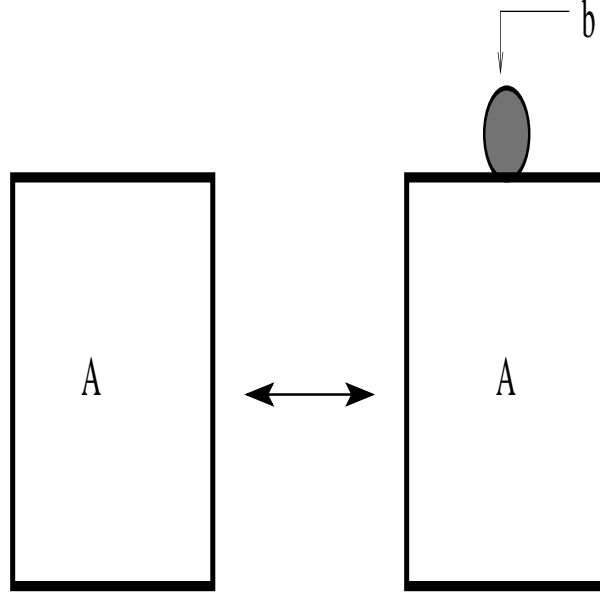


Figure 5.8:

Ces énergies $E_{ads}A^b$ et $E_{tot}(A + b)$ ont été calculées à l'aide de notre modèle TB-SMA-QMD en utilisant notre potentiel (Pot.1). Les valeurs trouvées sont données sur le tableau 4.3.

Il n'existe pas à notre connaissance de valeurs expérimentales avec lesquelles on pourrait comparer nos résultats. Néanmoins le signe ainsi que l'ordre de grandeur des énergies d'adsorptions calculées sont corrects sont du même ordre de grandeur que les énergies de cohésion des métaux purs (ce qui est quand même bon signe) et qui plus est des valeurs comprises entre l'énergie de cohésion de Co et celle de Pt ($E_{coh.}(\text{Pt}) = -5.860$ eV et $E_{coh.}(\text{Co}) = -4.450$ eV).

On peut par contre citer les résultats des énergies d'adsorption de C. Goyhenex *et al.* pour:

Co/Pt(111)[?]: $E_{ads} = -4.65$ eV.

Pt/Co(001)[22]: $E_{ads} = -5.37$ eV.

Valeurs du même ordre de grandeurs que les nôtres.

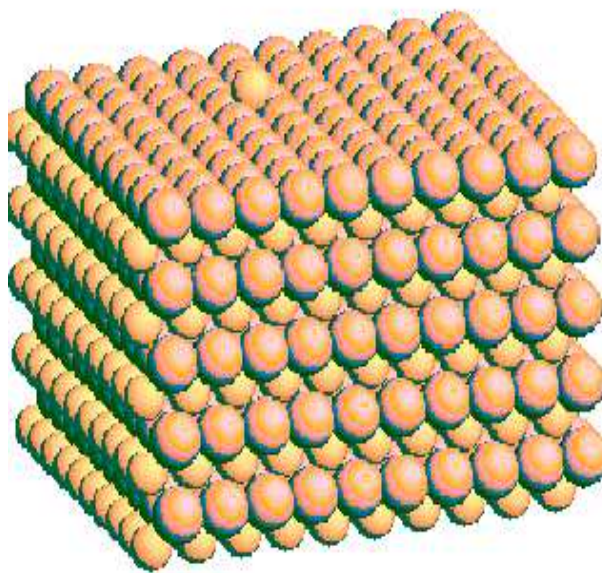


Figure 5.9: Dépôt d'un atome de Co sur l'alliage CoPt.

5.5.2 simulation de marches de Co où Pt sur l'alliage CoPt

Nous considérons maintenant le dépôt de marches d'épaisseurs monoatomique sur l'alliage CoPt (cfc). Nous pouvons définir l'énergie d'adsorption par atome de cette marche par:

$$E_{ads} = \frac{E_{tot}(\theta = N_{Co,Pt}) - E_{tot}(\theta = 0)}{\theta} \quad (5.3)$$

où θ est le nombre d'atome constituant la marche.

Table 5.3: Les énergies d'adsorptions d'un atome Pt et Co déposé sur l'alliage CoPt, après relaxation.

$E_{abs}(Pt)$	$E_{abs}(Co)$
-4.9951 eV/at	-4.4649 eV/at

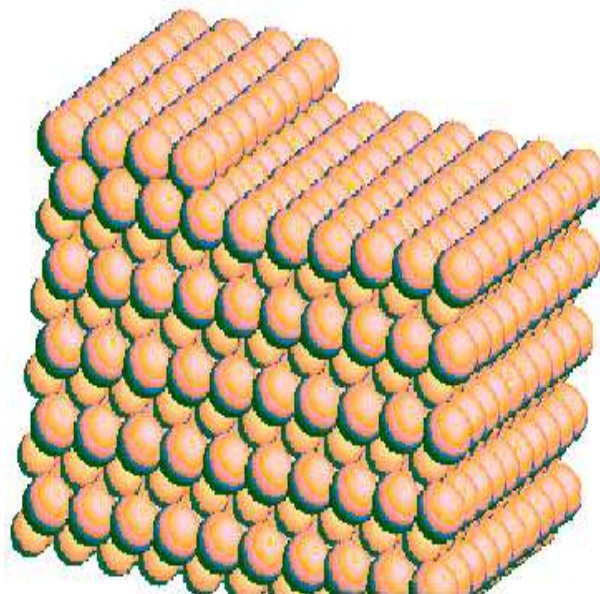


Figure 5.10: Marche de 40 atomes de Pt sur l'alliage CoPt.

Dans cette étude, nous avons simulé à l'aide de notre modèle (QMD-TB-SMA) et en utilisant notre potentiel (Pot.1), le dépôt de marche de Co ou Pt sur la surface (Pt) de l'alliage CoPt (cfc); Le nombre d'atomes constituant la marche variant entre 10 et 100 atomes (100 atomes correspond à une couche complète) fig(4.10 et 4.11).

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 4.4 et dans la figure(4.12) ou nous avons aussi inclu l'énergie d'adsorption d'un seul atome.

Comme pour le cas de l'énergie d'adsorption d'un atome, nous ne pouvons pas comparer nos valeurs à des résultats expérimentaux. L'énergie d'adsorption par atome diminue en valeur algébrique lorsque la dimension de la marche augmente dans les 2 cas (marche de Co ou de Pt). Ceci indique que l'adsorption d'un atome est facilitée par la présence d'une marche de dimension importante.

Cette énergie est plus faible dans le cas d'une marche de platine; suggérons aussi que l'adsorption de Pt sur la surface Pt de l'alliage CoPt est plus aisée que celle du Co.

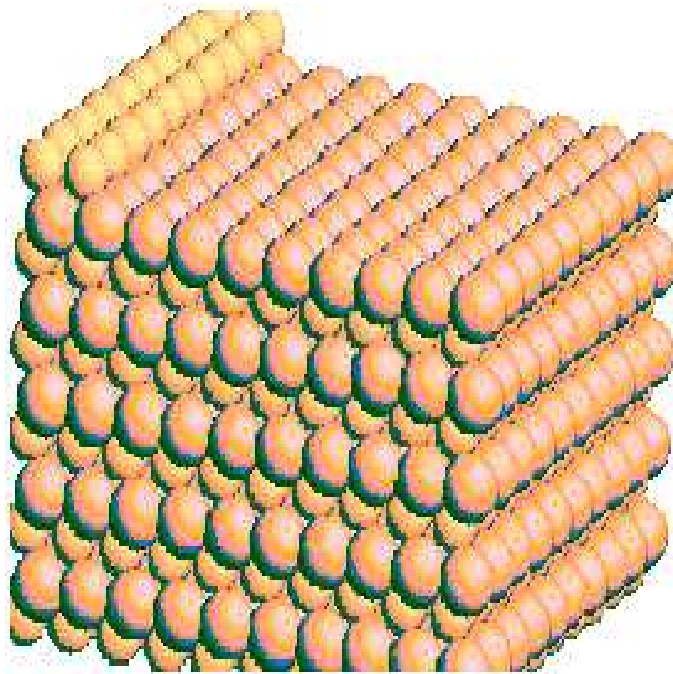


Figure 5.11: Marche de 20 atomes de Co sur l'alliage CoPt.

5.6 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre l'étude faite par dynamique moléculaire (QMD-TB-SMA) de surface de l'alliage CoPt. La relaxation de surface obtenue a été évaluée à 6.6%. Ensuite, nous avons pu calculer les énergies d'adsorption de différents adsorbats sur la surface Pt de l'alliage CoPt; le cas de la surface Co sera étudié ultérieurement.

L'étude a été faite uniquement en utilisant les paramètres de notre potentiel (Pot.1).

Nobre. d'atome de la marche(θ)	Nature de la marche	
	Co	Pt
10	-4.6024	-5.4456
20	-4.7266	-5.6633
30	-4.7489	-5.7232
40	-4.7610	-5.7535
50	-4.8281	-5.7713
60	-4.7720	-5.7820
70	-4.7760	-5.790
80	-4.7780	-5.7965
90	-4.7800	-5.800
100	-4.7970	-5.842

Table 5.4: Energies d'adsorption par atome (en eV) de différentes marches de Pt et Co déposé sur l'alliage CoPt.

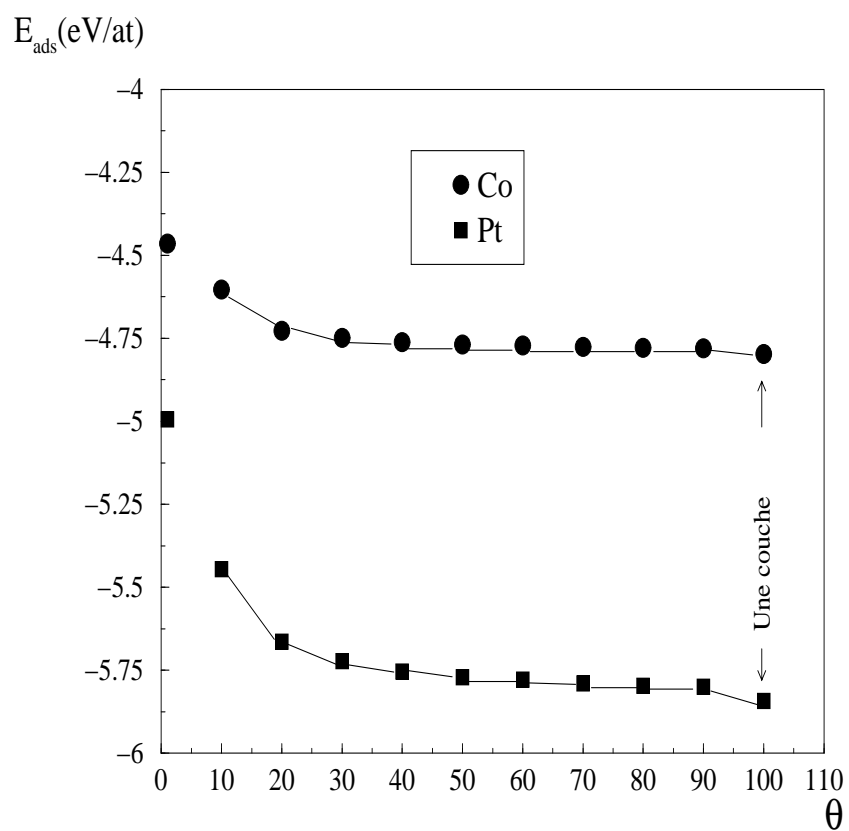


Figure 5.12:

6 Simulation MC-Ising dans les couches minces

6.1 Introduction

Cette étude présentée a été entreprise en parallèle avec l'étude sur l'alliage CoPt (TB-SMA) dans le but d'apporter un complément au travail conséquent effectué au sein de notre laboratoire et qui a porté sur les simulations des propriétés statiques (diagramme de phase) et cinétiques (énergie de migration atomique) en utilisant un Hamiltonien de type Ising avec une portée des interactions aux seconds voisins. Ces travaux ont porté sur les transitions $\text{Do}_3 \rightarrow \text{B}_2 \rightarrow \text{A}_2$ (cc) [?], $\text{L1}_0 \rightarrow \text{A}_1$ (cfc) [?] et $\text{Do}_{19} \rightarrow \text{B}_{19} \rightarrow \text{A}_3$ (hcp) [?]. Toutes ces études ont été effectuées avec une boîte de simulation de taille variable et des conditions aux limites périodiques dans les trois directions pour simuler le volume.

Une étude simulant une couche mince de structure L1_0 de largeur M par l'introduction des conditions aux limites fixes dans une direction a été jugée intéressante à entreprendre dans le but d'étudier l'influence de l'épaisseur sur les propriétés physiques de la couche mince; et en particulier vérifier que l'on retrouve les valeurs du volume lorsque M est grand et que l'on obtient celle du réseau carré (2D) [81] lorsque M diminue.

6.2 Description du modèle

Dans cette étude, nous avons repris le modèle utilisé auparavant dans notre laboratoire, pour plus de détails, se référer aux thèses de A.Kerrache [?] et M.Hamidi [?].

L'Hamiltonien utilisé est de type Ising, et les potentiels d'interactions de paires ont été choisis tels que $V_{AA}^i = V_{BB}^i = -V_{AB}^i$, avec une portée des interactions jusqu'aux deuxièmes voisins ($i=1,2$).

Les limites de stabilité des phases ordonnées sont déterminées par les interactions de paires effectives $V_i = 1/4(V_{AA}^i + V_{BB}^i - 2V_{AB}^i)$

La probabilité de saut de l'atome dans la lacune est donnée par la probabilité de Glauber [51]:

$$P(\Delta E) = \frac{\exp(-\Delta E/k_B T)}{1 + \exp(-\Delta E/k_B T)} \exp(\epsilon_i/k_B T), \quad i \in \{A, B\} \quad (6.1)$$

ϵ_i : énergie de col.

Notre choix s'est porté sur cette probabilité plutôt que celle utilisée dans l'algorithme de Metropolis [82] pour qu'à hautes température (état désordonné) ou pour $\Delta E = 0$, le saut ait la même probabilité d'avoir ou de ne pas avoir lieu; de plus aucun saut n'a une probabilité égale à 1 lorsque ΔE reste finie.

Un nombre entre 0 et 1 est tiré au hasard. Si ce nombre est plus petit que $P(\Delta E)$ le saut a lieu, si non il n'a pas lieu. L'unité de temps utilisé est le cycle Monte-Carlo qui correspond à un nombre d'essais de saut égal au nombre de lacunes.

6.3 Choix des paramètres de simulation

Les simulation sont effectuées dans un réseau de structure L1₀, de 64 cellules dans les directions X et Y, avec des conditions aux limites périodiques, et une dimension variable (8, 16, ..., 192 cellules) suivant Z avec des conditions aux limites fixes. Chaque simulation est entreprise de 8 à 10 fois (selon qu'on s'approche ou non de la température critique T_c) dans le but d'améliorer la statistique et de tester la reproductibilité des résultats.

Les énergies d'interactions de paires effectives entre atomes premiers voisins V_1 a été fixé à 0.02 eV et second voisins V_2 variant entre (-0.002 à -0.01). Les énergies de col des atomes migrants ont été prises égales à zéro ($\epsilon_A = \epsilon_B = 0$) ainsi que les énergies d'interactions atome-lacune ($V_{Av} = V_{Bv} = 0$). Une seule lacune distribuée initialement au hasard, ($C_v = \text{cst}$).

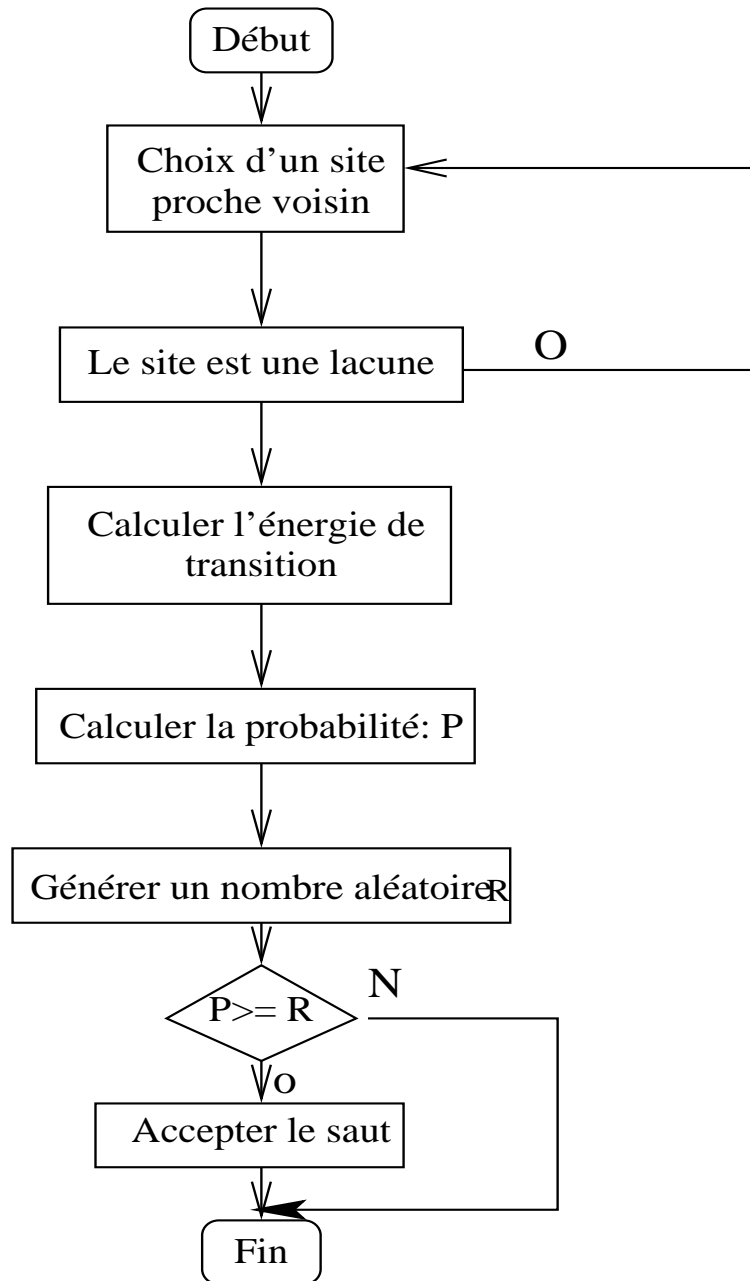


Figure 6.1: Organigramme de l'algorithme de simulation

6.4 Résultats

6.4.1 Calcul des températures critiques

Dans cette partie, nous déterminerons les températures critiques associées aux transitions $L1_0 \rightarrow A_1$ pour différentes valeurs de V2 et d'épaisseur de film.

L'état d'ordre de la structure est caractérisé, de la même façon qu'au chapitre 3, par un paramètre d'ordre à longue distance:

$$\eta_{OLD}^{eq.} = 2 \frac{N_A^\alpha - N_A^\beta}{N}$$

avec N nombre total d'atomes et N_A^α et N_A^β nombre d'atomes A sur les sous réseaux α et β respectivement.

$\eta_{OLD}^{eq.} = 0$ structure désordonnée

$\eta_{OLD}^{eq.} = 1$ structure complètement ordonnée.

Pour V1 et V2 fixés, nous suivons l'évolution de $\eta_{OLD}^{eq.}$ avec le temps Monte Carlo, pour une température donnée.

Les courbes obtenues sont décrites par une loi de type exponentielle

$$\eta(t) = a_1 + a_2 \exp(-t/\eta_L)$$

L'ajustement de ces courbes avec cette loi nous permet de déterminer le paramètre d'ordre à l'équilibre $\eta_{OLD}^{eq.}$ à une température donnée ainsi que le temps de relaxation $\tau(T)$ correspondant. Un exemple est donné dans la figure 5.2 pour V1 = 0.002 eV et V2 = -0.004 eV.

). En faisant varier la température, nous avons suivi l'évolution de $\eta_{OLD}^{eq.}$ pour différentes épaisseurs et potentiels considérés et les résultats obtenus (figure 5.3) nous permettent de déduire les différentes Tc, ces valeurs seront discutées par la suite. On remarque, à travers les allures des différentes courbes pour les différentes épaisseurs que la nature de la transition ordre-désordre est du premier ordre.

6.4.2 Energie de migration

L'évolution des temps de relaxation en fonction de la température est donné dans la courbe d'Arrhenius (fig 5.4). Ces courbes sont ajustées à l'aide de la relation $\ln(\tau) = \ln(\tau_0) + E_M/K_B T$ (avec E_M est l'énergie de migration). Ceci nous permet d'obtenir, pour chaque cas envisagé, la valeur de l'énergie de migration atomique E_M les résultats sont donnés dans les tableaux 5.1 (M=48) 5.2 (M=64) 5.3 (M=128).

On remarque que les parties linéaires des courbes pour de faibles épaisseurs sont peu étendues avec beaucoup de fluctuations comparativement aux très grandes épaisseurs, ce qui rend plus difficile la détermination des énergies de migration.

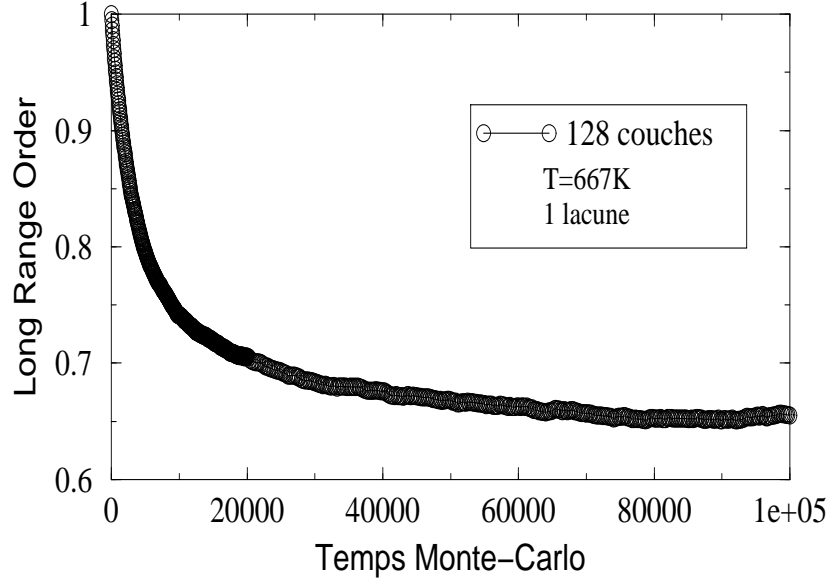


Figure 6.2: Variation du Temps Monte-Carlo en fonction de la température

6.4.3 Discussion

La figure 5.5 présente la corrélation existant entre l'énergie de migration et la température critique. Dans les études en volume [?], la dépendance obtenue était linéaire. Dans notre cas, on observe cette linéarité pour $M=64$ et 128 . Pour les faibles épaisseurs, l'importance des fluctuations est à souligner.

D'autre part, l'évolution de T_c en fonction de V_2 est quasi linéaire pour toutes les épaisseurs (fig 5.6). Ceci reproduit les résultats en volume[?].

V_2	-0.002	-0.004	-0.008	-0.01
V_2/V_1	-0.1	-0.2	-0.4	-0.5
$T_c(K)$	537	669	932	1052
E_M (eV)	0.257	0.303	0.3279	0.3455

Table 6.1: Résultats de l'ajustement des courbes de $\ln(\tau_L)=f(1/T)$ pour l'épaisseur $M=48$ couches

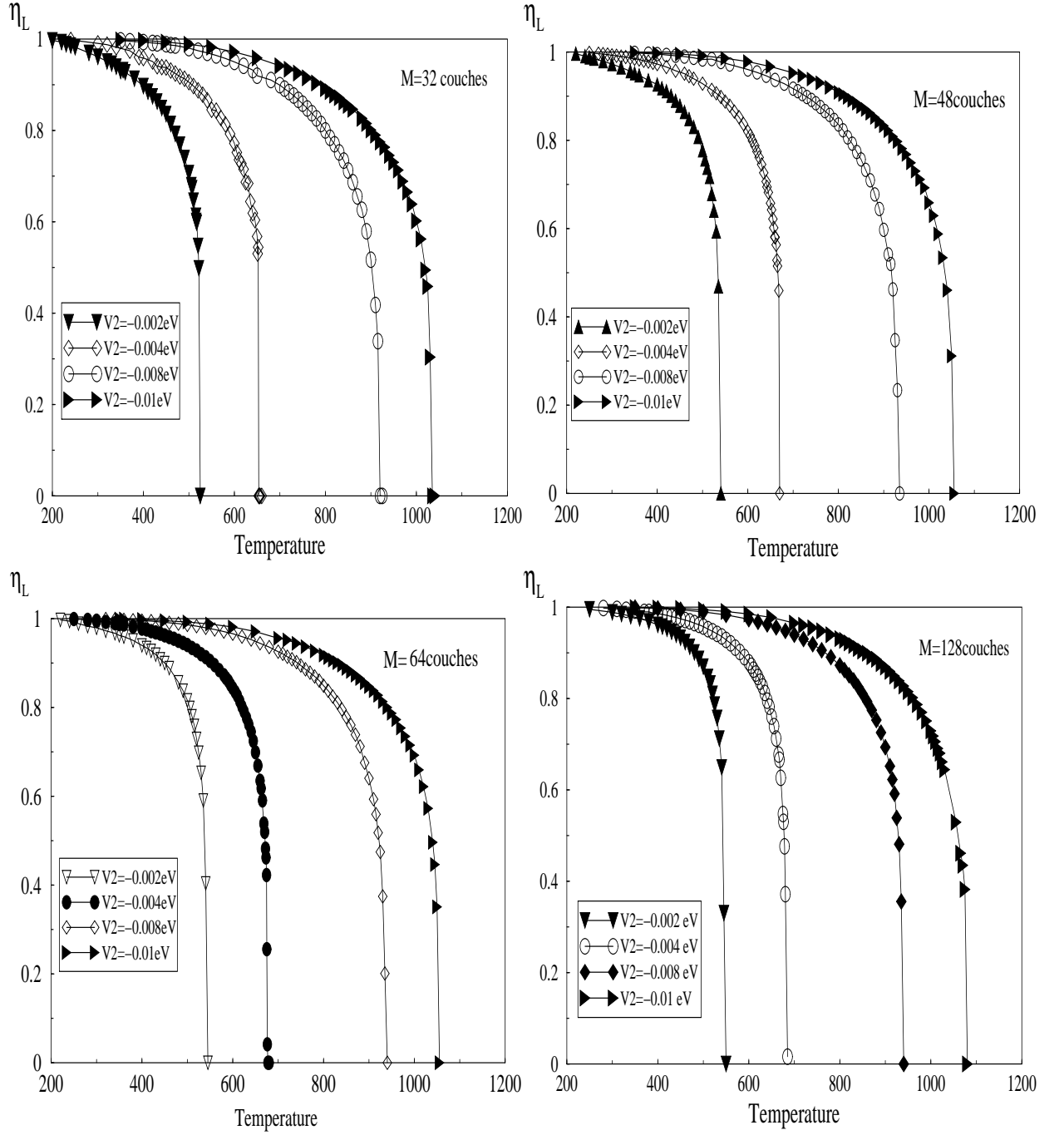
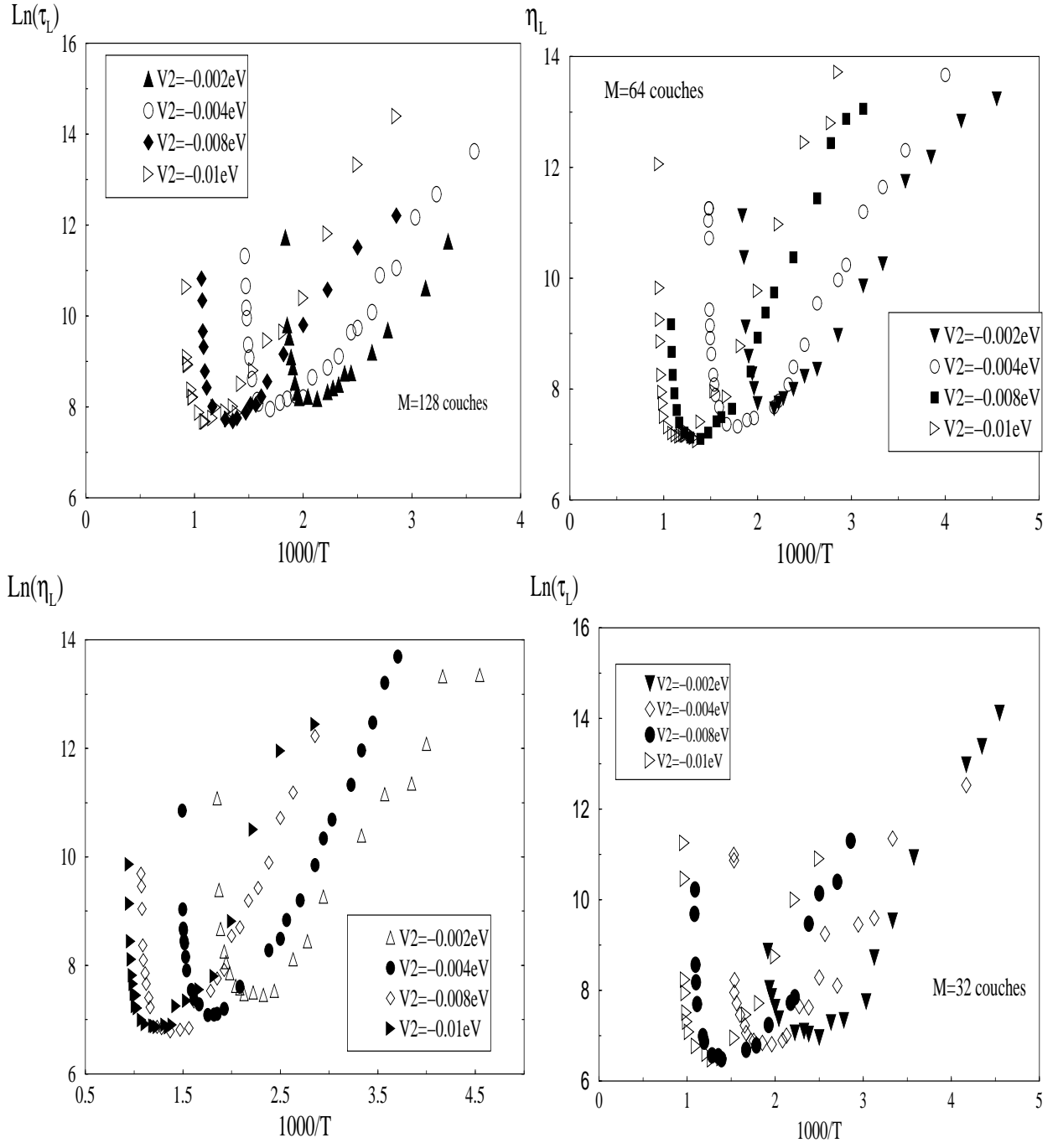


Figure 6.3: Variation du paramètre d'ordre à longue distance avec la température

Figure 6.4: Variation de $\text{Ln}(\tau_L)$ en fonction de $1000/T$ pour différentes épaisseurs.

V_2	-0.002	-0.004	-0.008	-0.01
V_2/V_1	-0.1	-0.2	-0.4	-0.5
$T_c(K)$	542	676	938	1060
E_M (eV)	0.258	0.282	0.339	0.354

Table 6.2: Résultats de l'ajustement des courbes de $\text{Ln}(\tau_L)=f(1/T)$ par la méthode des moindres carrés avec une loi de type $\text{Ln}(\tau_L)=\text{Ln}(\tau_0)+ E_M/K_B T$ pour l'épaisseur $M=64$ couches

V_2	-0.002	-0.004	-0.008	-0.01
V_2/V_1	-0.1	-0.2	-0.4	-0.5
$T_c(K)$	550	682	940	1070
E_M (eV)	0.2360	0.2739	0.3183	0.3780

Table 6.3: Résultats de l'ajustement des courbes de $\text{Ln}(\tau_L)=f(1/T)$ pour l'épaisseur $M=128$ couches

- Influence de l'épaisseur du film:

On a représenté dans la figure 5.7 l'évolution de T_c en fonction de l'épaisseur pour les différents potentiels utilisés.

L'allure des différentes courbes est similaires, la température ordre-désordre augmente en fonction de l'épaisseur du film et à partir d'une certaine épaisseur elle présente clairement une valeur limite à partir de $M=64$ monocouches. Cette valeur limite coïncide avec celle obtenue dans l'étude en volume de Kerrache [81], pour une boîte de $L_x \times L_y \times L_z=64 \times 64 \times 64$ cellules avec des conditions aux limites périodiques, pour les mêmes valeurs de V_2 (-0.004, -0.008, -0.01 eV). On peut dire donc qu'à partir de cette épaisseur on obtient les propriétés du volume.

Les énergies de migration E_M correspondentes aux différentes épaisseurs et potentiels sont rassemblés dans la figure(5.8). D'après cette figure on remarque que les tracés d'Arrhenius dans le cas limite des faibles épaisseurs, nous donnent des énergies de migrations qui coïncident avec les résultats publiés dans le cas du réseau bidimensionnels[81].

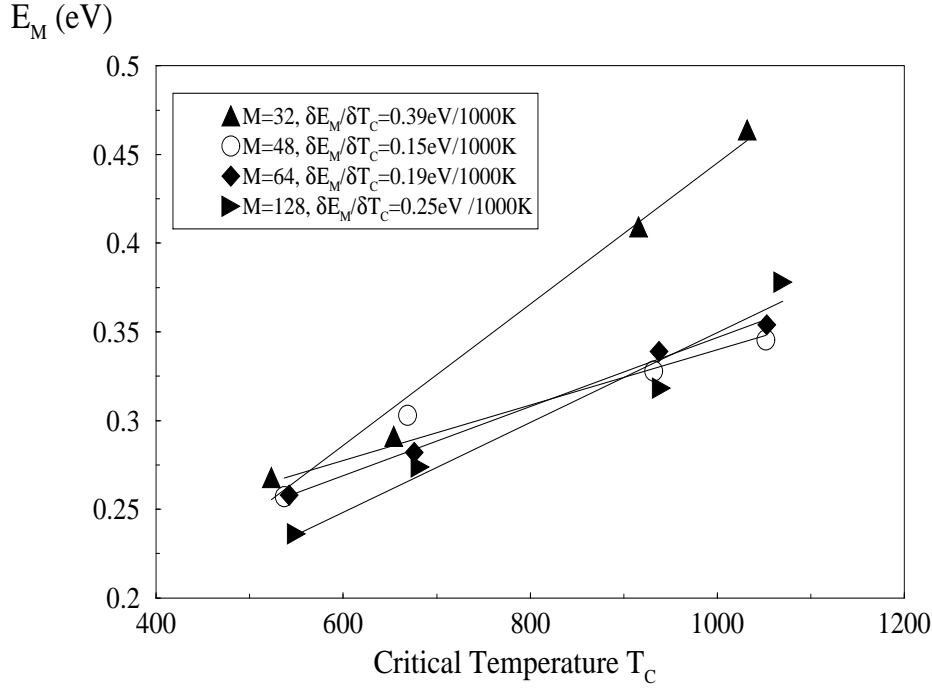


Figure 6.5: Corrélation entre l'énergie de migration E_M et la température critique T_C , pour différentes épaisseurs du film

Les résultats de E_M dans le cas limite des grandes épaisseurs sont similaires avec obtenus dans le volume de structure $L1_0$ [?], figure(2.15), ce qui veut dire qu' à partir d'un certaine épaisseur du film on atteint les propriétés du volume.

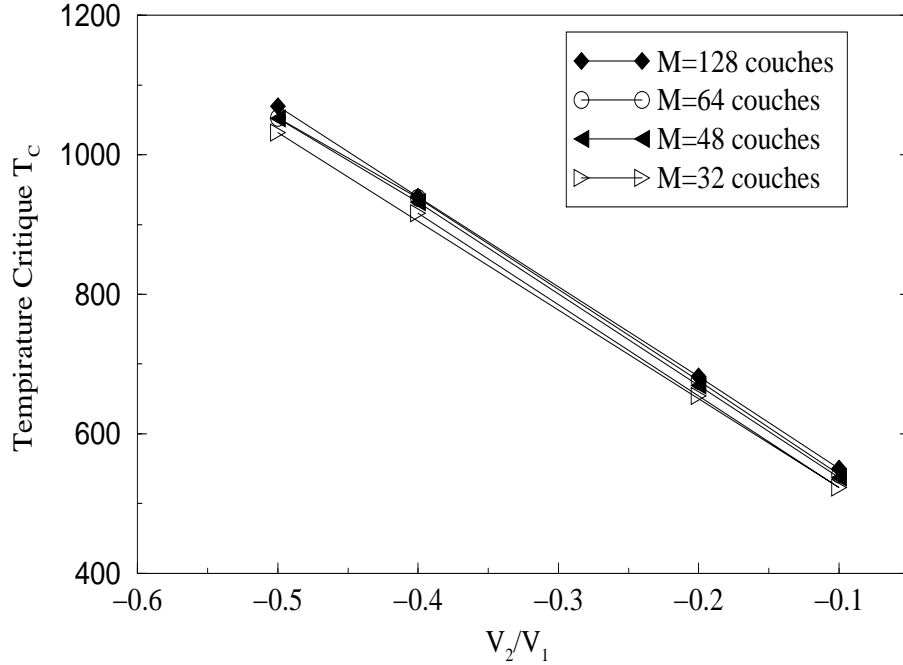


Figure 6.6: Variation linéaire des températures critiques en fonction des énergies de paires effectives

6.5 Conclusion:

Nous avons étudié dans le cadre de ce travail, par simulation Monte-Carlo l'interdépendance de l'ordre et de la mobilité atomique dans les couches minces métalliques d'alliages binaires de structure $L1_0$.

Un mécanisme d'échange atome-lacune a été utilisé pour simuler les processus de diffusion dans l'alliage en ne prenant en compte que l'interaction atome-atome.

Les cinétiques d'ordre à longue distance présentent un comportement de type exponentiel. La transition ordre-désordre est plus ou moins du premier ordre. Nous avons trouvé que la température critique augmente avec la taille du film. Elle se stabilise à partir de 64 couches atomiques ce qui détermine la phase volume[83]. Les températures de transition suivent une variation linéaire en fonction des énergies de paires effectives pour chaque épaisseur du film. Les tracés d'Arrhenius montrent que les énergies de migration atomique sont plus élevées aux faibles épaisseurs, et cela est dû à l'effet de surface.

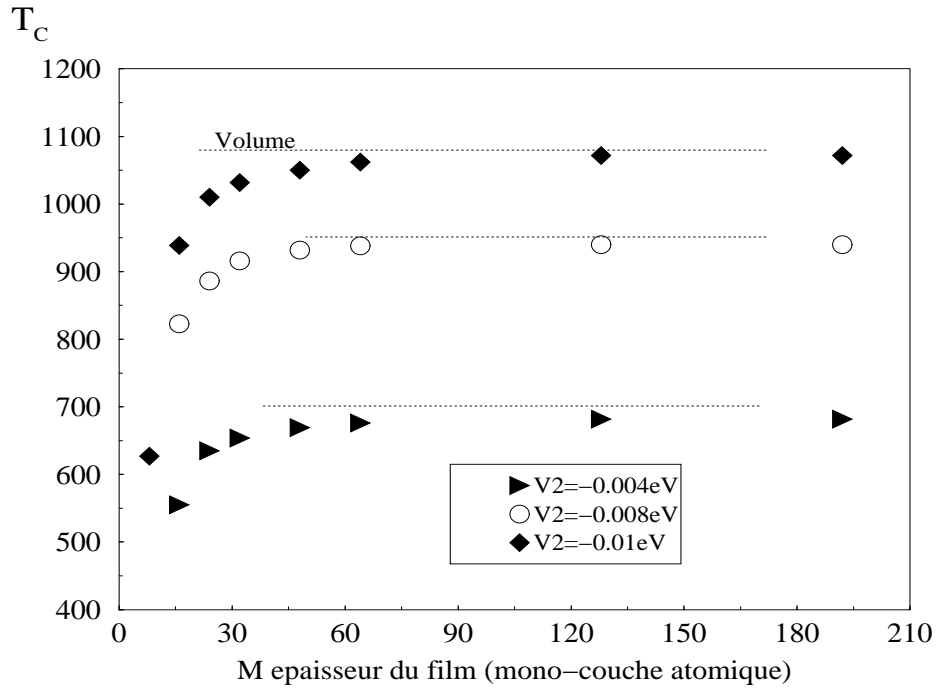
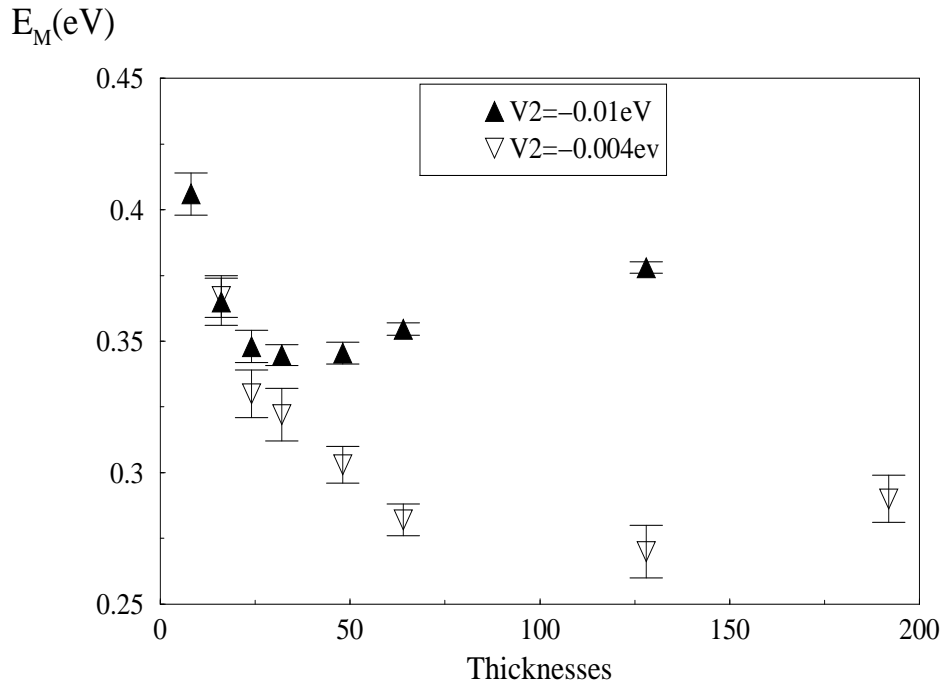


Figure 6.7: Variation de la température critique en fonction de la taille du film

Figure 6.8: Corrélation entre l'énergie de migration E_M et l'épaisseur du film

7 Conclusion générale

Dans ce mémoire, nous avons présenté l'élaboration d'un modèle énergétique décrivant les interactions interatomiques dans le cadre du formalisme des Liaisons Fortes où la densité électronique est écrite dans l'approximation du second moment. Pour décrire le système CoPt, nous avons ajusté les paramètres du modèle décrivant les interactions Co-Pt sur l'énergie de formation des structures $L1_0$ et $A1$, ainsi que sur leurs paramètres de réseau. Les paramètres qui caractérisent les interactions Co-Co et Pt-Pt ont été repris de la littérature.

Nous avons aussi utilisé, dans un but de comparaison, le potentiel TB-SMA paramétré par Goyhenex *et al.* [22] sur les énergies de dissolution du Co dans (Pt) et du Pt dans (Co). Partant d'un code de dynamique moléculaire mis à notre disposition par le Prof. Treglia [84] de l'Université de Marseille, nous avons évalué les énergies de col associées aux différents sauts atomes lacunes; les valeurs obtenues montrent que la migration atomique est favorisée par la relaxation. D'autre part, nous avons estimé les énergies d'adsorption de différents dépôts de Co et Pt sur la surface de l'alliage CoPt ordonné avec comme dernière couche du Pt. Nos résultats montrent que l'adsorption de Pt est favorisée par rapport au Co et que l'énergie d'adsorption diminue en fonction du nombre d'atomes adsorbés. A défaut de valeurs expérimentales, nous pouvons uniquement dire que l'ordre de grandeurs des énergies d'adsorption est correcte.

En utilisant une approche Monte-Carlo, nous avons évalué la température critique de la transition $L1_0 \rightarrow A1$ en utilisant notre potentiel ainsi que le potentiel de Goyhenex *et al.* [22]. La valeur obtenue avec notre potentiel est de 930 K, par contre en utilisant le second potentiel[22] nous obtenons $T_c=580$ K. Nous pouvons donc conclure que notre modèle, paramétré sur les propriétés de l'alliage équiatomique donne une meilleure description de T_c . Ceci a été confirmé dans une approche utilisant des potentiels de paires déduits des énergies de formation $L1_0$ et $A1$ calculés à l'aide de notre potentiel.

Dans ce mémoire, nous avons également présenté en parallèle une étude utilisant un modèle énergétique différent basé sur des potentiels de paires effectifs, étude qui s'inscrit dans la continuité des simulations Monte Carlo réalisées au sein de notre laboratoire. Ce travail a montré qu'en utilisant des conditions aux limites fixes dans une direction (dans le but de simuler une couche mince) on retrouve les résultats correspondant au volume lorsque l'épaisseur de la couche est grande (≥ 64 monocouches) et de plus, lorsque l'épaisseur diminue (≤ 8 monocouches) on tend vers les valeurs obtenues dans l'étude du réseau carré (2D) [83]

En perspectives, nous envisageons:

- D'intégrer les énergies de col obtenues par dynamique moléculaire dans le code

de simulation Monte Carlo dans le but d'obtenir les énergies de migration atomique en volume. Soulignons que l'introduction d'énergie de col ralentit considérablement les simulations Monte Carlo.

- D'évaluer par dynamique moléculaire les énergies de col associées aux divers sauts possibles en surface dans le but d'étudier par simulation MC la croissance et la morphologie des surfaces.

Bibliography

- [1] M. Mansuripur and G. Sincerbox. 85:1780, 1997.
- [2] P.-J. Grundy. 31:2975, 1998.
- [3] P. Brissonneau, A. Blanchard, and H. Bartholin. *IEE Trans. on Magn. Mag.*, 2:479, 1966.
- [4] P. Eurin and J. Pauleve. *IEE Tras. on Magn. Mag.*, 5:216, 1969.
- [5] P. Eurin. 1973.
- [6] C. Mottet. *Thèse de l'Université de la Méditerranée, AIX-Marseille II*, 1997.
- [7] C. Kittel. *Introduction to solide state physics 7 ed. Wiley, New-York*, 1996.
- [8] G. Simmons and H. Wang. *Single crystal elastic constants and calculated aggregated proprerties, MIT, Cambridge*, 1971.
- [9] K. Yaldram, V. Pierron-Bohnes, M.C.Cadeville, and M. A. Khan. 10:591, 1995.
- [10] A. Kerrache. 2000.
- [11] M. Hamidi. 2001.
- [12] V. Minkine, B. Simkine, and R. Miniaev. *Théorie de la Structure Moléculaire, traduit du russe par E. Oumanske, Ed. Mir*, 1982.
- [13] J. C. Slater and G. F. Koster. *Phys. Rev.*, 94:1498, 1954.
- [14] F. Ducastelle. *Contribution à l'étude de la structure électronique des métaux de transition et de leurs alliages, Thèse, Orsay*, page 16, 1972.
- [15] P. Turchi. *Thèse de doctorat d'état, Paris*, pages 77–354, 1984.
- [16] D. Spanjaard, C. Guillot, M. C. Desijonquères, G. Trégliia, and J. Lecante. *Surf. Sci. Rep.*, 5:1, 1985.
- [17] J. Friedel. *The Physics of metals, ed. J.M. Ziman (Cambridge University Press)*, 1969.
- [18] B. Legrand, M. Guillopé, J. S. Luo, and G. Trégliia. *Vacuum*, 41:321, 1990.

- [19] V. Rosato, M. Guillopé, and B. Legrand. *Phil. Mag. A*, 59:321, 1989.
- [20] R. Gupta. *Phys. Rev. B*, 23:6265, 1981.
- [21] am'nd A. W. Rosenbluth N. Metropolis, and A. H. Teller M. N. Rosenbluth, and E. Teller. 21:1087, 1953.
- [22] C.Goyhenex, H. Bulou, J.-P. Deville, and G.Trégia. *Phys. Rev. B*, 60:2781, 1999.
- [23] M. Hansen and K. Anderko. 1958.
- [24] C.E. Dahmani. 1985.
- [25] M.C. Cadville, C.E. Dahmani, and F. Kern. 54 -57:1055, 1986.
- [26] C. Leroux, M.C. Cadville, and G. Inden V. Pierron-Bohnes, and F. Hinz. 18:2033, 1988.
- [27] M.C. Cadville and V. Pierron-Bohnes. 8:45, 1987.
- [28] L. Messad. 2002.
- [29] H. Berg and J.B. Cohen. 3:1797, 1972.
- [30] F. Menzinger, C.J. Maggiore, and M. Natasi. 77:6201, 1995.
- [31] B.Van Laar. 25:600, 1964.
- [32] A.D. van Langeveld, H.A.C.M. Hendrickx, and B.E. Nieuwenhuys. 109:179, 1983.
- [33] C.H. Bennett. 73, 1975.
- [34] J.H. Rose, J. Freant, and J.R. Smith. 47:675, 1981.
- [35] J.H. Rose, J.R. Smith, and J. Ferrant. 28:1835, 1983.
- [36] K. Yaldram and K. Binder. 82:405, 1991.
- [37] E.Kentzinger. 1996.
- [38] E.Kentzinger, M.Zemirli, V. Pierron-Bohnes, M.C.Cadeville, H. Bouzar, M. Benakki, and M.A.Khan. 239-240:784–789, 1997.
- [39] P. Oramus, R. Kozubski, M.C.Cadeville, V. Pierron-Bohnes, and W. Pfeiler. 527:185, 1997.
- [40] A. Kerrache, H. Bouzar, M. Zemirli, V. Pierron-Bohnes, M.C.Cadeville, and M.A. Khan. 17:324–330, 2000.

- [41] Murray F.J. 75, 1952.
- [42] Fosdick L. D. 2:239, 1957.
- [43] Fosdick L. D. pages 116–565, 1959.
- [44] Flinn P.A. and Mc Manus G. M. 54:124, 1961.
- [45] H. Ouyang and B. Fultz. 66:4752, 1989.
- [46] B. Fultz. 87:1604, 1987.
- [47] B. Fultz. 88:3227, 1988.
- [48] B. Fultz and L. Anthony. 59:237, 1989.
- [49] B. Fultz, H. Hamdeh, and J. Ocamoto. 54:799, 1990.
- [50] B. Fultz, Z. K. Gao, and L. Anthony. 1990.
- [51] R.J.Glauber. 4, 1963.
- [52] N. Metropolis and S. Ulam. 44:335–341, 1949.
- [53] H. Onyang and B. Fultz. 66:4752, 1989.
- [54] F. Soisson. 1993.
- [55] Y. Limoges and J.L. Bocquet. 36:1717, 1988.
- [56] C. Mottet. 1993.
- [57] R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser, and K.K. Kelley. page 777, 1981.
- [58] K.H. Rieder. 3, Berlin, 1985.
- [59] C.B. Duke. 24:299–300, 1994.
- [60] D. Dufayard, R. Baudoing, and Y. Gauthier. 233:223, 1990.
- [61] F. Jona. 11:4271, 1978.
- [62] Y. Gauthier and R. Baudoing. 1990.
- [63] H.H. Brongersma, M.Y. Sparnaay, and T.M. Buck. 71:657, 1978.
- [64] J.W. Rabalais. 299-300:219, 1994.
- [65] L.C. Feldman. 299-300:233, 1994.

- [66] D.P. Woodruff. page 183, 1994.
- [67] Surf. Sci. H. Rohrer. 299-300:956, 1994.
- [68] T.T. Tsong and R. Casanova. 47:113, 1981.
- [69] T.T. Tsong. 299-300:153, 1994.
- [70] C.J. Powell. 299-300:34, 1994.
- [71] H. Reichert, P.J. Eng, H. Dosch, and I.K. Robnson. 74:2006, 1995.
- [72] J.J. Métois and G.Le Lay. 133:422, 1983.
- [73] L. Gonzal, Th. Fauster, B. Miranda, M. Salmeron, J.A. Verges, and F. Yndurain. 24:3245, 1981.
- [74] J.J. de Miguel, A. Cebollada, J.M. Gallego, R. Miranda, S. Ferrer, C.M. Scheider, K. Bethke, P. Bressler, and J. Kirscher. 211-212:732, 1989.
- [75] C.J. Lin. page 461, 1993.
- [76] Y. Gauthier. 3:16663, 1996.
- [77] B.M. Lairson, M.R. Visokay, R. Sinclair, and B.M. Clemens. 126:577, 1993.
- [78] B.M. Lairson, M.R. Visokay, E.E. Marinero, R. Sinclair, and B.M. Clemens. 74:1922, 1993.
- [79] M.R. Visokay and R. Sinclair. 66:1692, 1995.
- [80] G.R. Harp, D. Weller, T.A. Rabedeau, R.F. Farrow, and R. Marks. 313:493, 1993.
- [81] A.Kerrache, H. Bouzar, M. Zemirli, V. Pierron-Bohnes, M.C.Cadeville, and M.A. Khan. 17:324–330, 2000.
- [82] N. Metropolis and S. Ulam. 44:335–341.
- [83] A. Kerrache, H. Bouzar, M. Zemirli, V. Pierron-Bohnes, M.C.Cadeville, and M.A. Khan. 194-199:447–452, 2001.
- [84] C. Gallis, B. Legrand, and G. Trégliat. pages 377–379, 1997.

Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse a été effectué au Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (L.P.C.Q) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou en collaboration avec l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS).

Le Dr. H. Bouzar, maître de conférences à l'Université de Tizi-Ouzou, a supervisé ce travail de recherche, il a mis à mon service son expérience et ses multiples compétences. En témoignage de mon profond sentiment de respect, d'estime et de reconnaissance, je tiens à lui présenter mes remerciements.

Je remercie vivement le professeur M. Benakki d'avoir accepté de m'accueillir au sein de son équipe et de bien vouloir faire parti du jury.

J'adresse aussi mes remerciements au Dr. M. Amarouche, Directeur de notre laboratoire pour avoir accepté de présider le jury de thèse et Dr. M. Bournane d'avoir accepté de juger mon travail.

Je tiens à exprimer également ma gratitude au Dr. V. Pierron-Bohnes et Dr. C. Goyhenex, qui m'ont beaucoup appris lors de nombreuses discussions utiles et fructueuses, et pour l'intérêt scientifique et humain manifestés, au cours de mon séjour au sein de l'I.P.C.M.S.

Je ne saurais trop remercier le Dr. M. Zemirli pour tout l'intérêt qu'il a manifesté vis à vis de ce travail.

Je tiens, également, à remercier tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail et plus particulièrement les membres du LPCQ.